



HAL
open science

Conception et validation expérimentale d'une cellule électrochimique de type PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air

Aboulbaba Eladeb

► **To cite this version:**

Aboulbaba Eladeb. Conception et validation expérimentale d'une cellule électrochimique de type PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0310 . tel-01751482

HAL Id: tel-01751482

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751482v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des procédés et des produits

par

Aboulbaba ELADEV

Conception et validation expérimentale d'une cellule électrochimique de type PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air

soutenue le 16 Décembre 2014 devant le jury composé de :

Rapporteurs

P. Millet Professeur
Y. Bultel Professeur

LPCES-ICMMO Paris-sud
LEPMI, Grenoble INP

Examineurs

M. C. Pera Professeur
C. Bonnet Maître de conférences (co-directrice de thèse)
F. Lapticque Directeur de recherche (directeur de thèse)

UFC-IUT Belfort Montbéliard
LRGP Nancy
LRGP Nancy

Laboratoire Réaction et Génie des Procédés – UMR 7274 CNRS

1 rue Grandville – B.P. 20451 – 54001 Nancy cedex

Ecole Doctorale RP2E (Ressources Procédés Produits Environnement)

2 avenue de la Forêt de Haye – B.P. 3 – 54501 Vandoeuvre lès Nancy cedex

Université de Lorraine

34 cours Léopold – CS 25233 – 54052 Nancy cedex

REMERCIEMENTS

Tous les thésards seront d'accord, cette partie est certainement la plus agréable à écrire. Il est vrai qu'après près de 40000 mots et quelques 4300 lignes de texte, il est satisfaisant de rédiger ces ultimes phrases dans un doux moment de relâchement intellectuel. Je tiens à m'excuser par avance auprès de toutes les personnes que j'aurais pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute ma gratitude et ma sympathie.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy. Cette thèse a été financée par la région Lorraine et l'Institut Carnot ICEEL à Nancy.

Je souhaite commencer par dire un grand merci à François Lapique et Caroline Bonnet qui ont encadré cette thèse. François, merci pour ta patience et tes lumières, merci aussi d'avoir su m'accorder beaucoup d'autonomie. Caroline, merci pour avoir co-encadré cette thèse. J'ai toujours beaucoup apprécié les échanges que nous avons eu. Je vous remercie infiniment pour le temps que vous m'avez consacré et la patience avec laquelle vous avez accompagné mon travail de thèse et la réalisation de ce manuscrit.

Je souhaite aussi remercier vivement toutes les personnes qui ont participé au jury de cette thèse, et particulièrement Pierre Millet et Yann Bultel pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Marie Cécile Pera pour avoir accepté d'être président du jury.

Je tiens également à remercier tous ceux que j'ai croisés et qui m'ont soutenu au cours de cette thèse, le personnel administratif, les doctorants, les enseignants-chercheurs et les stagiaires du laboratoire.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe SysPol pour leur aide, leur sympathie et leurs encouragements. En particulier je tiens à remercier les personnes qui m'ont supporté au quotidien. Je pense spécialement à Yohann pour son accompagnement, son énergie débordante, Rainier pour sa bonne humeur quotidienne, Botao pour sa gentillesse, Nicolas pour nos discussions... et tous ceux que j'aurais pu oublier.

Enfin je terminerai en remerciant mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé, aidé et soutenu. Ma femme est la perle de ma vie. Elle m'a soutenu et supporté durant toutes ces années de thèse, je voudrais qu'elle sache que cette thèse est en quelque sorte la sienne. De plus elle m'a fait le plus beau cadeau du monde. Elle m'a donné un fils qui, depuis le beau printemps de 2013, remplit mon cœur de bonheur chaque jour un peu plus et c'est grâce à lui, mon petit Ilyes, que je trouve la force d'avancer chaque jour.

Je souhaite dédier ce travail à l'âme de mon cher oncle *Abdellatif EL ADEB*.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I:Procédé électrochimique d'appauvrissement en oxygène de l'air: choix du principe.....	6
Introduction.....	8
I.1. Applications possibles de la cellule mixte.....	9
I.1.1. Conservation des aliments.....	9
I.1.2. Procédés photobiologiques pour la valorisation du CO₂.....	10
I.1.2.1. Potentiel des procédés photobiotechnologiques.....	10
I.1.2.2. Fonctionnement des photobioréacteurs ; problème de l'oxygène.....	12
I.2. Dispositif électrochimique d'élimination de l'oxygène d'un flux gazeux.....	13
I.2.1. Première solution: la pile à combustible.....	13
I.2.2. Alternatives de l'utilisation de l'hydrogène.....	14
I.2.2.1. Batteries Air-Métal.....	15
I.2.2.2. Production de chlore.....	16
I.2.2.3. Electrolyse de l'eau.....	17
I.2.3. Solution adoptée.....	19
I.2.3.1. Avantages du procédé par rapport aux autres méthodes classiques.....	20
I.2.3.2. Avantages liés au progrès de la technologie PEM.....	21
Conclusion.....	21
Chapitre II : Étude bibliographique.....	24
Introduction.....	26
II.1. Rappels sur les piles à combustible et les électrolyseurs de l'eau.....	26
II.1.1. Pile à combustible.....	26
II.1.2. Electrolyseur d'eau.....	31
II.2. Éléments technologiques.....	34

II.2.1. Electrolyte.....	35
II.2.2. La couche active.....	37
II.2.2.1. Mode pile à combustible.....	38
II.2.2.2. Mode électrolyseur d'eau.....	38
II.2.3. Les couches de diffusion.....	39
II.2.3.1. Mode pile à combustible.....	39
II.2.3.2. Mode électrolyseur d'eau.....	40
II.2.4. Les plaques bipolaires.....	41
II.2.4.1. Mode pile à combustible.....	42
II.2.4.2. Mode électrolyseur d'eau.....	42
II.3. Réactions mises en jeu et lois cinétiques.....	43
II.3.1. Réaction de dégagement d'hydrogène sur le platine en milieu acide.....	43
II.3.2. Réaction de dégagement d'oxygène.....	51
II.3.3. Réaction de réduction d'oxygène sur du platine en milieu acide.....	59
Discussion des travaux publiés.....	64
Chapitre III :Description du banc d'essai et validation expérimentale du procédé..	68
Introduction.....	70
III.1. Description du banc d'essai.....	70
III.1.1. Cellule et assemblage membrane-électrodes.....	71
III.1.2. Périphériques.....	72
III.1.3. Fonctionnement en mode électrolyseur.....	74
III.1.4. Fonctionnement en mode cellule mixte.....	74
III.2. Techniques de mesure.....	75
III.2.1. Chronopotentiométrie.....	75
III.2.2. Chronoampérométrie.....	75
III.2.3. Courbe intensité-potentiel.....	76
III.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	77

III.3. Validation expérimentale de la cellule électrochimique mixte.....	82
III.3.1. Influence de la température sur les performances.....	87
III.3.2. Effet du conditionnement sur les performances électriques.....	90
III.4.Procédure d'extraction et d'analyse de gaz.....	91
III.4.1. Description générale de la procédure.....	91
III.4.2. Préparation des mélanges étalons et analyse par μGC.....	92
III.4.3. Modèle de l'extraction de l'oxygène.....	93
III.4.4. Rendement faradique et calcul d'incertitude.....	96
III.4.5. Effet du conditionnement de l'AME sur le rendement faradique.....	98
Conclusion.....	99
Chapitre IV : Étude cinétique des réactions électrochimiques.....	102
Introduction.....	104
IV.1. Etude expérimentale de la cinétique des réactions mises en jeu dans la cellule d'électrolyse.....	104
IV.1.1. Performances de la cellule d'électrolyse.....	105
IV.1.2. Détermination des paramètres cinétiques des réactions mises en jeu.....	106
IV.1.2.1. Exploitation des courbes intensité-potentiel.....	107
IV.1.2.1.a. Tension thermodynamique et thermoneutre.....	107
IV.1.2.1.b. La chute ohmique.....	109
IV.1.2.1.c. La surtension d'activation totale.....	110
IV.1.2.1.d. La surtension d'activation de la réaction de dégagement d'hydrogène...	110
IV.1.2.1.e. La surtension d'activation de la réaction de dégagement d'oxygène.....	111
IV.1.2.2. Exploitation des spectres d'impédance.....	113
IV.2. Etude expérimentale de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène	119
IV.2.1. Exploitation des courbes intensité-potentiel.....	120

IV.2.2. Exploitation des spectres d'impédance.....	122
Conclusion.....	127
Conclusion générale.....	130
Références bibliographiques.....	136

Table des figures

Chapitre I

Figure I.1. <i>Fonctionnement de la pile à combustible pour la consommation d'oxygène.</i>	13
Figure I.2. <i>Schéma de fonctionnement d'une batterie zinc-air.....</i>	16
Figure I.3. <i>Schéma de fonctionnement d'une cellule de production de chlore avec réduction d'oxygène à la cathode.....</i>	17
Figure I.4. <i>Schéma du principe de l'électrolyse PEM de l'eau.....</i>	18
Figure I.5. <i>Schéma de la cellule électrochimique "mixte".....</i>	19

Chapitre II

Figure II.1. <i>Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM.....</i>	28
Figure II.2. <i>Exemple de courbe de polarisation (caractéristique courant-tension) d'une pile à combustible PEMFC fonctionnant à 80°C, densité de courant limite =1,6 A/cm².....</i>	31
Figure II.3. <i>Principe de fonctionnement d'un électrolyseur d'eau de type PEM.....</i>	33
Figure II.4. <i>Éléments technologiques d'une monocellule électrochimique (pile à combustible ou électrolyseur).....</i>	35
Figure II.5. <i>Structure de la membrane polymère Nafion[®].....</i>	36
Figure II.6. <i>Exemple d'une couche active d'une pile à combustible.....</i>	37
Figure II.7. <i>Couche de diffusion au MEB-FEG. Les fibres de carbone recouvertes de PTFE forment un réseau microporeux.....</i>	40
Figure II.8. <i>Clichés MEB montrant la microstructure de deux diffuseurs en titane poreux.....</i>	41
Figure II.9. <i>Structure des canaux de distribution: (a) plot en carré, (b) serpent, (c) cascade, (d) stratifiée avec serpent multiple.....</i>	42
Figure II.10. <i>Courbe « volcan » de l'énergie d'adsorption d'H sur différents métaux en fonction la densité de courant d'échange.....</i>	44
Figure II.11. <i>Octaèdre tronqué par un cube pour une nanoparticule de platine.....</i>	44
Figure II.12. <i>Étapes élémentaires de la réaction de dégagement de l'hydrogène.....</i>	45
Figure II.13. <i>Schéma de l'adsorption de H_{upd} et H_{opd} sur la surface métallique.....</i>	46
Figure II.14. <i>Taux de recouvrement en hydrogène en fonction de la surtension calculée selon le modèle de Tavarès à 25°C et 80°C.....</i>	48
Figure II.15. <i>Surtensions de dégagement d'hydrogène en fonction de la densité de courant : comparaison de différents modèles et résultats de la littérature (Pt massif en solution sulfurique).....</i>	50
Figure II.16. <i>Tension de cellule d'électrolyseur de l'eau de technologie PEM en fonction de la densité de courant : quelques exemples de la littérature.....</i>	59
Figure II.17. <i>Schéma du mécanisme réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène sur une surface de platine.....</i>	60
Figure II.18. <i>Modèles d'adsorption et mécanismes de réduction de l'oxygène selon Yeager.....</i>	61

Chapitre III

Figure III.1. Banc d'essai de la cellule électrochimique* d'appauvrissement en oxygène d'un flux d'air (*la cellule fonctionne aussi en mode électrolyse de l'eau).....	71
Figure III.2. Coupe de l'humidificateur du banc d'essai.....	73
Figure III.3. Exemple de suivi de courant de la cellule électrochimique à $T_c=80^\circ\text{C}$: Mode électrolyse de l'eau (Tension appliquée $U_c=1,7\text{ V}$), Mode cellule mixte (Tension appliquée $U_c=1,25\text{ V}$).....	76
Figure III.4. Schéma d'une fonction de transfert d'un système électrochimique non-linéaire.....	77
Figure III.5. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	78
Figure III.6. Circuits électriques équivalents utilisés dans cette étude.....	82
Figure III.7. Schéma de principe de la cellule électrochimique de technologie PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air.....	83
Figure III.8. Densité de courant de la cellule électrochimique d'appauvrissement en oxygène de l'air pour deux niveaux de tension (1,2 V et 1,3 V).....	84
Figure III.9. Courbe de polarisation obtenue dans les conditions du Tableau III.1.....	85
Figure III.10. Comparaison des performances de la cellule électrochimiques pour les deux modes de fonctionnement étudiés.....	86
Figure III.11. Courbe de polarisation de la cellule électrochimique mixte alimentée en oxygène pur ($q_{O_2}=120\text{ NmL/min}$).....	86
Figure III.12. Influence de la température sur les performances de la cellule mixte... ..	87
Figure III.13. Influence de la température sur les spectres d'impédance.....	88
Figure III.14. Influence de la température sur la résistance ohmique.....	89
Figure III.15. Comparaison des performances de la cellule avec les résultats de la littérature.....	89
Figure III.16. Effet du conditionnement de l'AME sur les performances électriques de la cellule mixte.....	90
Figure III.17. Schéma de la poche de prélèvement de gaz.....	91
Figure III.18. Représentation du lit fixe utilisé pour la dilution de l'oxygène dans le mélange gazeux Air/Azote.....	92
Figure III.19. Courbe d'étalonnage pour l'analyse des gaz par μGC	93
Figure III.20. Schéma du modèle pour l'extraction de l'oxygène.....	93
Figure III.21. Evolution de la fraction molaire de l'oxygène contenue dans le gaz en fonction du coefficient stœchiométrique.....	95
Figure III.22. Evolution de rendement faradique avec le coefficient stœchiométrique (AME $N^\circ 2$).....	97
Figure III.23. Evolution du rendement faradique avec la densité de courant (AME $N^\circ 2$).....	98
Figure III.24. Effet du conditionnement de l'AME sur le rendement faradique en fonction du coefficient stœchiométrique (en haut) et de la densité de courant (en bas)...	99

Chapitre IV

Figure IV.1. Courbe de polarisation de la cellule d'électrolyse à 80°C établie par palier de densité de courant pendant dix minutes.....	105
Figure IV.2. Courbes de polarisation de la cellule d'électrolyse à différentes	

<i>températures</i>	106
Figure IV.3. Spectres d'impédance de la cellule fonctionnant en électrolyseur d'eau à différents courants ($T=80^{\circ}\text{C}$).....	109
Figure IV.4. Tension de cellule et irréversibilités pour l'électrolyse de l'eau dans la cellule à $T=80^{\circ}\text{C}$	110
Figure IV.5. Tension de cellule d'électrolyse de l'eau (technologie PEM) en fonction de la densité de courant.....	111
Figure IV.6. Surtensions estimées pour le dégagement d'oxygène en fonction de la densité de courant.....	112
Figure IV.7. Circuit électrique équivalent possible d'une anode siège de dégagement d'oxygène.....	113
Figure IV.8. Circuit électrique équivalent proposé par Hu et al. (2004) pour le dégagement d'oxygène sur une surface d'oxydes mixtes d'iridium et de tantale.....	114
Figure IV.9. Circuits électriques équivalents utilisés dans cette étude.....	115
Figure IV.10. Exemple de spectre d'impédance d'électrolyse de l'eau pour lequel les deux boucles relatives aux réactions électrochimiques ne peuvent être facilement distinguées.....	115
Figure IV.11. Exemple de deux spectres d'impédances brutes et ajustés (Représentation dans le plan de Nyquist et dans le diagramme de Bode).....	116
Figure IV.12. Evolution de la résistance de transfert de charge totale en fonction de la densité de courant.....	117
Figure IV.13. Comparaison des sommes des résistances de transfert de charge obtenues par exploitation de la courbe intensité-potentiel et par exploitation des spectres d'impédance.....	118
Figure IV.14. Courbes intensité-potentiel de la cellule électrochimique mixte dans les différentes conditions expérimentales étudiées.....	120
Figure IV.15. Surtensions cathodiques de la cellule mixte à différentes conditions expérimentales.....	122
Figure IV.16. Exemple de spectre d'impédance de la cellule mixte pour lequel il est difficile de distinguer les deux boucles.....	123
Figure IV.17. Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les spectres d'impédance de la cellule mixte.....	123
Figure IV.18. Ajustement du spectre d'impédance de la figure V.16. (Représentation dans le plan de Nyquist).....	124
Figure IV.19. Résistances de transfert de charge totale de la cellule mixte issues de l'ajustement des spectres d'impédance.....	125
Figure IV.20. Comparaison entre les résistances de transfert de charge de réduction de l'oxygène obtenues par ajustement des spectres d'impédance et celles déduites à partir des lois empiriques.....	126
Figure IV.21. Surtensions cathodiques de la cellule mixte à différentes conditions expérimentales.....	127

Table des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. <i>Efficacité de la conversion énergétique en biohydrogène de quelques espèces de microalgues</i>	12
---	----

Chapitre II

Tableau II.1. <i>Différentes technologies de piles à combustible</i>	27
Tableau II.2. <i>Différentes technologies d'électrolyseurs d'eau</i>	32
Tableau II.3. <i>Paramètres cinétiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène en milieu acide à 80°C</i>	52
Tableau II.4. <i>Matériaux d'électrode et conditions expérimentales pour l'étude de l'OER</i>	58
Tableau II.5. <i>Courants d'échange pour la réduction de l'oxygène (300 K, 1 atm) sur différentes nanoparticules métalliques dispersées dans une pile à combustible de type PEM</i>	60
Tableau II.6. <i>Influence de la température sur les paramètres cinétiques de la ORR</i>	62

Chapitre III

Tableau III.1. <i>Conditions opératoires de la Figure III.8</i>	84
Tableau III.2. <i>Données expérimentales pour le tracé de la courbe d'étalonnage</i>	92

Chapitre IV

Tableau IV.1. <i>Conditions expérimentales pour l'étude de la réduction de l'oxygène</i> ...	119
Tableau IV.2. <i>Lois empiriques des surtensions cathodiques pour les différentes conditions expérimentales. (η_c en Volt et i en A/cm²)</i>	122
Tableau IV.3. <i>Résistances de transfert de charge à la cathode pour les différentes manipulations</i>	125

Abréviations

AA	<i>Arachidonic Acid</i>
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
AGPI	<i>Acides Gras PolyInsaturés</i>
AME	<i>Assemblage Membrane-électrodes</i>
CA	<i>Chrono-Amperometry</i>
CAM	<i>Conditionnement sous Atmosphère Modifiée</i>
CP	<i>Chrono-Potentiometry</i>
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
DHA	<i>DocosaHexaenoic Acid</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
ENH	<i>Electrode Normale à Hydrogène</i>
EPA	<i>EicosaPentaenoic Acid</i>
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i>
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
HIV	<i>Human Immunodeficiency Virus</i>
LA	<i>Linoleic Acid</i>
LNA	<i>α-LiNolenic Acid</i>
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEB-FEG	<i>Microscopie Electronique à Balayage-Field Emission Gun</i>
MPL	<i>Micro-Porous Layer</i>
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i>
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i>

PàC	<i>Pile à Combustible</i>
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PID	<i>Proportionnal Integral Derivative</i>
PTFE	<i>Polytetrafluoroéthylène</i>
RDE	<i>Rotating Disk Electrode</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TPN	<i>Température et Pression Normales</i>
ZnO	<i>Oxyde de zinc</i>

Indices

a	<i>Anode/Anodique</i>
ads	<i>Adsorbé</i>
amb	<i>Ambiante</i>
c	<i>Cathode/Cathodique</i>
cell	<i>Cellule</i>
cor	<i>Corrigé</i>
cpe	<i>Constant phase element (élément à phase constante)</i>
ct	<i>Charge transfer</i>
dc	<i>Double couche</i>
e	<i>Entrée</i>
é	<i>Electrolyte</i>
élec	<i>Electrique</i>
éq	<i>Equilibre</i>
F	<i>Faradique</i>

Ajustement	<i>Loi ou modèle obtenus par ajustement ou calcul numérique</i>
global	<i>Global</i>
i,-i	<i>Etape réactionnelle élémentaire, étape élémentaire inverse</i>
Im	<i>Partie imaginaire</i>
L	<i>Limite</i>
matière	<i>Matière</i>
Ohm	<i>Ohmique</i>
Re	<i>Partie réelle</i>
s	<i>Sortie</i>
t	<i>Totale</i>
th	<i>Thermoneutre</i>
thermo	<i>Thermodynamique</i>
upd,opd	<i>Under, Over Potentially Deposition</i>

Lettres Grecques

η	<i>Surtension/Rendement</i>	[V]/[___]
ΔG^0	<i>Variation d'enthalpie libre standard</i>	[J.mol ⁻¹]
ΔH^0	<i>Variation d'enthalpie standard</i>	[J.mol ⁻¹]
ΔS^0	<i>Variation d'entropie standard</i>	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
Δt	<i>Variation de temps</i>	[s]
θ	<i>Taux de recouvrement en hydrogène</i>	[___]
α, β	<i>Coefficients: de transfert de charges/symétrie</i>	[___] / [___]
ω	<i>Pulsation</i>	[rad.s ⁻¹]
φ	<i>Angle de déphasage dans le plan complexe</i>	[Rad]

Γ	<i>Paramètre de diffusion dans le film</i> $k^0 \delta / D_f$	[___]
δ	<i>Epaisseur du film de Nernst</i>	[cm]
ϕ	<i>Paramètre de diffusion dans l'agglomérat</i> $\sqrt{\frac{k^0 L_y}{Da}}$	[___]
ε	<i>Permittivité du milieu</i>	[m/cm ²]
λ	<i>Coefficient stoechiométrique d'alimentation en gaz</i>	[___]

Lettres Romaines

A	<i>Aire de l'électrode</i>	[m ²]
A_v	<i>Surface de particule par unité de volume</i>	[cm ⁻¹]
b	<i>Pente de tafel</i>	[mV.dec ⁻¹]
C	<i>Capacité de double couche</i>	[F]
D	<i>Débit molaire</i>	[mol.s ⁻¹]
D_a	<i>Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'agglomérat</i>	[cm ² .s ⁻¹]
D_f	<i>Coefficient de diffusion dans le film de Nernst</i>	[cm ² .s ⁻¹]
E	<i>Potentiel</i>	[V]
e	<i>Epaisseur entre l'électrode et l'électrolyte</i>	[m]
E₀	<i>Potentiel réversible (d'équilibre)</i>	[V]
f	<i>Fréquence/paramètre cinétique F/(RT)</i>	[Hz]/ [V ⁻¹]
g	<i>Paramètre adimensionnel de répulsion</i>	[___]
H	<i>Fonction de transfert</i>	[Ω]
I	<i>Courant</i>	[A]
i	<i>Densité de courant</i>	[A.cm ⁻²]
k	<i>Constante cinétique</i>	[cm.s ⁻¹]
K	<i>Constante de vitesse globale</i> $\frac{k_i}{k_{-i}}$	[___]
k'	<i>Constante de vitesse réelle dans l'agglomérat</i>	[cm.s ⁻¹]

k^0	<i>Constante de vitesse effective dans l'agglomérat $k^0 A_v L_y$</i>	[cm.s ⁻¹]
L_y	<i>Epaisseur de l'agglomérat</i>	[cm]
n	<i>Nombre d'électrons échangés</i>	[___]
P	<i>Pression</i>	[Pa]
q	<i>Débit volumique dans les conditions normales</i>	[NmL.min ⁻¹]
Q	<i>Pseudo-capacité</i>	[F.rad ^{1-α} .s ^{$\alpha-1$}]
R	<i>Résistance</i>	[Ω]
t	<i>Temps</i>	[s]
T	<i>Température</i>	[K]
U	<i>Tension</i>	[V]
U_0	<i>Tension à vide</i>	[V]
V	<i>Volume</i>	[m ³]
v_i	<i>Vitesse de l'étape réactionnelle i</i>	[mol s ⁻¹]
x	<i>Signal sinusoidale d'entrée du système électrochimique</i>	[V]
X	<i>Transformée de Fourier du signal x</i>	[V]
y	<i>Signal sinusoidale de sortie du système électrochimique</i>	[A]
y	<i>Fraction molaire</i>	[___]
Y	<i>Transformée de Fourier du signal y</i>	[A]
Z	<i>Impédance</i>	[Ω]

Constantes

F	<i>Constante de Faraday</i>	96485C.mol ⁻¹
R	<i>Constante universelle des gaz parfaits</i>	8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

Introduction générale

Introduction générale

L'oxygène est, sans doute, un des éléments chimiques des plus répandus sur Terre et qui se trouve principalement dans l'air atmosphérique sous forme moléculaire (21 % en volume). Le champ d'utilisation de l'oxygène est vaste. On l'utilise comme gaz de respiration en médecine, dans la navigation aérienne et spatiale. Les industries s'en servent comme oxydant en chimie ou comme carburant dans les processus de combustion pour atteindre des températures élevées, etc. Cependant, dans certaines applications, la présence de l'oxygène de l'air avec un pourcentage élevé inhibe leur bon fonctionnement et peut induire des endommagements à ces systèmes. Il devient indispensable de contrôler/modifier le taux d'oxygène présent dans l'air pour s'adapter aux besoins de telles applications. Il existe de nombreuses méthodes capables de réduire ce taux pour utilisation dans les procédés en question. Néanmoins, ces techniques se heurtent à plusieurs inconvénients énergétique et environnemental principalement.

L'objectif de cette étude consiste donc à la recherche d'une nouvelle alternative respectant l'homme et l'environnement, c'est-à-dire ne mettant pas en jeu des espèces toxiques et assurant des performances énergétiques acceptables avec un bon rapport rendement/coût. Cette étude comporte un aspect technologique et une autre cinétique. La première partie de ce manuscrit met l'accent sur les démarches aboutissant à l'adoption d'une cellule électrochimique compacte de type PEM (*Proton Exchange Membrane*) définie par "cellule électrochimique mixte" et qui n'est qu'une simple combinaison d'une demi-pile à combustible de type PEM côté cathode garantissant la réduction électrochimique de l'oxygène (processus électrochimique d'élimination de l'O₂) et d'un demi-électrolyseur de l'eau de même type c'est-à-dire PEM à l'anode (l'électrolyse de l'eau n'est qu'une réaction "neutre" par rapport à l'objectif d'appauvrissement de l'O₂ cependant il n'empêche que ses mécanismes réactionnels seront déterminants dans l'étude cinétique effectuée ultérieurement).

Après avoir défini notre cellule mixte comme alternative aux méthodes classiques de traitement sélectif de l'oxygène d'un flux gazeux, la seconde partie se focalise sur les différents constituants de cette cellule. La cellule mixte est le fruit d'un compromis entre la pile à combustible et l'électrolyseur de l'eau. Cette partie a donc pour objet de rappeler, en premier lieu, le principe de fonctionnement de la pile à combustible et de l'électrolyseur de l'eau de technologie PEM et de recenser, ensuite, les différents composants technologiques constituant ces deux cellules. Ceci permet de dégager les "bons" constituants pouvant assurer le fonctionnement de notre cellule qui fonctionnera principalement en mode cellule mixte destinée à l'étude de l'appauvrissement en oxygène de l'air et qui, entre autres, servira comme une cellule d'électrolyse de l'eau. Ce dernier mode de fonctionnement permettra la

compréhension des mécanismes réactionnels intervenant dans les deux compartiments. L'anode est le siège de la réaction de dégagement d'oxygène tandis qu'à la cathode s'effectue le dégagement de l'hydrogène. Les paramètres cinétiques issus de l'étude de ces deux réactions sont indispensables pour la détermination des paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de la cellule mixte. L'étude de cette dernière réaction est l'ultime objectif de notre procédé clé. De ce fait, la dernière partie de ce second chapitre est consacrée à l'étude bibliographique de ces différents mécanismes ayant lieu dans un milieu acide.

Le chapitre 3 est plus particulièrement centré sur la validation expérimentale de notre procédé. Il présente, dans un premier temps, une description du banc d'essai de notre étude qui se comporte à la fois comme une cellule d'électrolyse de l'eau et une cellule mixte pour l'élimination de l'oxygène contenu dans l'air. Les techniques de mesures, notamment électrochimiques, seront également abordées dans ce chapitre. Ceci permettra par la suite de tester les performances d'extraction de l'oxygène.

La dernière partie de cette thèse est de la plus haute importance vu l'intérêt de la réaction de réduction de l'oxygène, réaction aussi complexe intervenant aussi dans les systèmes piles à combustible. Les différents mécanismes réactionnels décrits dans le deuxième chapitre seront étudiés expérimentalement. Afin de pouvoir dégager les différents paramètres cinétiques de la réduction de l'oxygène (pente de Tafel, courant d'échange...) nous avons tout d'abord procédé à l'extraction des différentes données des réactions anodiques et cathodiques pour notre cellule fonctionnant en mode électrolyseur de l'eau (dégagement de l'oxygène et dégagement de l'hydrogène). Pour ce faire, on utilise deux méthodes électrochimiques, la première se base sur les tensions mesurées en régime permanent (exploitation des courbes de polarisation), l'autre utilise les paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance électrochimique pour les deux modes de fonctionnement.

Chapitre I :
Procédé électrochimique d'appauvrissement
en oxygène de l'air : choix du principe

||Sommaire

Introduction.....	8
I.1. Applications possibles de la cellule mixte.....	9
I.1.1. Conservation des aliments.....	9
I.1.2. Procédés photobiologiques pour la valorisation du CO₂.....	10
I.1.2.1. Potentiel des procédés photobiotechnologiques.....	10
I.1.2.2. Fonctionnement des photobioréacteurs ; problème de l'oxygène.....	12
I.2. Dispositif électrochimique d'élimination de l'oxygène d'un flux gazeux.....	13
I.2.1. Première solution: la pile à combustible.....	13
I.2.2. Alternatives de l'utilisation de l'hydrogène.....	14
I.2.2.1. Batteries Air-Métal.....	15
I.2.2.2. Production de chlore.....	16
I.2.2.3. Electrolyse de l'eau.....	17
I.2.3. Solution adoptée.....	19
I.2.3.1. Avantages du procédé par rapport aux autres méthodes classiques.....	20
I.2.3.2. Avantages liés au progrès de la technologie PEM.....	21
Conclusion.....	21

Chapitre I

Procédé électrochimique d'appauvrissement en oxygène de l'air : choix du principe

Introduction

Le présent travail repose sur la mise en œuvre d'un procédé électrochimique de traitement sélectif de l'oxygène contenu dans un mélange gazeux. Par traitement sélectif, on entend la diminution ou l'augmentation de la proportion de l'oxygène dans le volume total du flux gazeux. Les travaux de cette thèse sont restreints à l'étude du premier cas, c'est-à-dire l'appauvrissement en oxygène de l'air. Pour ce faire, notre objectif consiste à concevoir une cellule électrochimique dite "mixte" basée sur une technologie de type PEM (Proton Exchange Membrane).

Rappelons que l'appauvrissement en oxygène d'un flux gazeux à base d'air peut être conduit à l'aide de différentes techniques plus "conventionnelles":

- par combustion de l'oxygène [1]: Ce type de combustion libère systématiquement des produits indésirables (notamment NO_x , CO) en quantité d'autant plus élevée que les conditions de culture varient (humidité, $\% \text{O}_2$), qui peuvent être incompatibles avec les applications envisagées.
- par capture sélective de l'oxygène sur des sulfites ou systèmes réducteurs équivalents [2]: cette technique entraîne la production de solides peu valorisables (sulfates par exemple) et des surcoûts importants du traitement ou du stockage de ces déchets solides.
- par élimination séquentielle telle que l'adsorption dans le milieu ou la désorption atmosphérique de l'oxygène sur substrat chimique [3]: le coût énergétique de ces méthodes est important et la durée de vie des substrats est limitée.
- par séparation par perméation gazeuse de l'oxygène [4]: la vitesse de diffusion de l'oxygène pas si différente de celle de l'azote implique que, dans une séparation d'oxygène par perméation, l'azote sera éliminé avec l'oxygène. Cette technique implique une compression des gaz en amont du système de perméation ; elle est donc complexe à mettre en œuvre et entraîne un surcoût énergétique.

Ces techniques classiques d'élimination de l'oxygène sont onéreuses et écologiquement peu acceptables. Elles sont souvent gourmandes en énergie et/ou induisent des problèmes secondaires, tels que la formation de solides qu'il faudra gérer en aval.

Le procédé électrochimique faisant l'objet de ce travail est simple et ne met en jeu que des espèces non toxiques, sans impact pour l'homme et pour l'environnement. Outre ces avantages, que nous détaillerons plus tard, plusieurs applications de ce procédé sont envisageables telles que la conservation des aliments et notamment les applications biotechnologiques. Les photobioréacteurs assurant la valorisation du CO_2 demeurent le

premier débouché d'un tel procédé et qui étaient la base de départ de notre réflexion sur la conception de cette installation. Ainsi, un petit aperçu sur ces applications sera l'objectif de la première partie de ce chapitre. Dans une deuxième partie, on présentera le principe de notre cellule électrochimique mixte.

I.1. Applications possibles de la cellule mixte

Il est possible d'utiliser notre installation dans plusieurs applications qui nécessitent une modification contrôlée de la quantité d'oxygène d'un ciel gazeux, soit par réduction de cette quantité, soit au contraire par production d'oxygène. On présente ici quelques applications qui peuvent être intéressantes et qui constituent de potentielles finalités pour le procédé étudié.

I.1.1. Conservation des aliments

La technologie faisant l'objet de cette thèse est aussi intéressante pour la conservation des aliments. On parle donc de conservation d'aliments sous atmosphère modifiée (CAM). Le conditionnement sous atmosphère modifiée ou atmosphère protectrice est une technologie d'emballage employée couramment qui consiste à créer une atmosphère appropriée autour des produits alimentaires frais en vue de les conserver [5-7]. Cette technologie est utilisée pour les viandes [8-11], les fromages [12], les fruits et légumes [13-16], le pain [17], les poissons [18-20] et plusieurs autres produits. Ce processus tend souvent à réduire le taux d'oxygène afin de ralentir la croissance des micro-organismes aérobies et les réactions d'oxydation [21]. Cependant, il existe des applications où l'enrichissement en O_2 est nécessaire pour agir comme inhibiteur (cas de la viande fraîche, la meilleure solution pour la conserver est d'avoir un taux élevé d'oxygène voisin de 80 % [22]).

Dans un système de conditionnement sous atmosphère modifiée, les gaz qui composent l'intérieur de l'emballage sont remplacés par un gaz unique ou un mélange gazeux dans le but d'accroître la durée de conservation du produit. Le ratio d'oxygène, d'azote, de dioxyde ou de monoxyde de carbone est modifié en fonction du produit alimentaire visé. La conservation prolongée des produits et la réduction des pertes dues à la dégradation des aliments apportent des avantages économiques considérables à l'industrie de l'alimentation.

L'oxygène est essentiel lors de l'emballage des fruits et légumes frais car en sa présence ils dégagent de l'éthylène, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau [23]. L'oxygène est utilisé à de faibles niveaux (3-5%) pour l'obtention d'effets positifs. Une respiration anaérobie dans le paquet peut être déclenchée et va accélérer la sénescence et la dégradation des colonies. De plus, en réduisant le niveau d'oxygène et en augmentant le niveau de dioxyde de carbone (CO_2), le mûrissement des fruits et légumes peut être retardé, la respiration avec production d'éthylène peut être réduite, le ramollissement peut être retardé et les divers changements de composition associés à la maturation peuvent être ralentis.

L'emballage permet de garantir autour des produits des teneurs en oxygène abaissées et des teneurs en dioxyde de carbone légèrement augmentées (O_2 : 5 %, CO_2 : 15 %, N_2 : 80 %) par rapport à celles de l'air ambiant. Ces atmosphères gazeuses « modifiées » permettent de

ralentir l'activité respiratoire, le métabolisme global et donc les réactions de dégradation des produits sans utilisation d'additifs ni autres conservateurs.

La cellule électrochimique mixte constitue ainsi un bon moyen pour gérer une telle atmosphère permettant selon les besoins de contrôler la quantité d'oxygène qui règne autour de l'aliment, ce qui garantit une longue durée de vie des produits alimentaires et évite des pertes énormes pour l'industrie alimentaire.

I.1.2. Procédés photobiologiques pour la valorisation du CO₂

Comme nous l'avons évoqué précédemment, notre procédé de traitement sélectif de l'oxygène contenu dans un ciel gazeux trouve son intérêt dans plusieurs domaines d'application notamment les photobioréacteurs qui eux aussi sont le centre d'intérêt de plusieurs applications.

I.1.2.1. Potentiel des procédés photobiotechnologiques

Les photobioréacteurs sont utilisés pour la culture de micro-organismes photosynthétiques comme les microalgues, les cyanobactéries, etc. Certaines applications des microalgues couvrent plusieurs domaines:

- Nutrition: production d'alicaments, aquaculture
- Santé: production de composés oméga 3, anti-oxydants et de molécules recombinantes
- Chimie: sources de synthons pour la chimie verte
- Energie: production d'hydrogène ou de biocarburants
- Environnement: bioremédiation de CO₂

Nutrition

Les microalgues constituent un réel apport nutritif. Ces microorganismes sont utilisés dans l'alimentation humaine et animale, et dans l'aquaculture [24]. La biomasse peut être produite sous forme de poudre, tablette, capsule, pastille...

En ce qui concerne l'alimentation humaine, on distingue deux espèces de microalgues couramment utilisées dans le marché mondial, *Chlorella* et *Spirulina*. L'apport nutritif de la biomasse microalgale peut se traduire par un effet général immuno-modulateur [25, 26]. La biomasse peut également être source d'aliments fonctionnels (alicaments). Le marché des aliments fonctionnels représente un des marchés les plus dynamiques de l'industrie alimentaire. De nombreux pays comme la France, l'Allemagne, le Japon, la Chine et la Thaïlande ont commencé à orienter leur secteur alimentaire vers le marché des aliments fonctionnels issus des microalgues et des cyanobactéries comme sources de protéines, de vitamines [24]. Egalement, les microalgues constituent une source potentielle d'acides gras polyinsaturés (AGPI) [27]. Elles présentent l'avantage de ne pas contenir de cholestérol, de n'avoir que peu d'odeur et de goût désagréable et surtout elles représentent une alternative intéressante face à la production d'AGPI à partir d'huiles de poisson. Ces organismes sont susceptibles de synthétiser des AGPI de la série ω 3 comme l'acide eicosapentaénoïque (EPA), l'acide docosahexaénoïque (DHA) et l'acide α -linoléique (LNA), et les AGPI de la série ω 6

comme l'acide arachidonique (AA) et l'acide linoléique (LA). Ces AGPI sont utilisés en nutrition humaine et animale pour leurs vertus thérapeutiques sur certaines maladies.

Santé (applications pharmaceutiques)

Plusieurs espèces de microalgues constituent un intérêt énorme pour le développement de nouveaux médicaments. Leur diversité biochimique permet leur implication dans le domaine pharmaceutique par le développement de nouvelles molécules bioactives [28]. Citons par exemple, la *tubercidine*, molécule cytotoxique, présentant une action effective contre un type de leucémie lymphoïde. Cette molécule a été identifiée chez la microalgue *Tolythrixbyssoides* ainsi que chez les cyanobactéries [29]. Les cyanobactéries suscitent actuellement un réel intérêt pour le développement de nouvelles molécules ayant une activité antibiotique et pharmacologique [30]. Ainsi, des extraits sélectionnés de plus de 900 souches de cyanobactéries ont permis de mettre en évidence une action inhibitrice anti-HIV. Les polysaccharides extraites des microalgues trouvent des applications industrielles et commerciales dans le domaine médical (activités antioxydantes, antivirales, anti-tumorales et anticoagulantes) [31-33]. Plusieurs molécules peuvent être extraites des Cyanobactéries "*Spirulina platensis*" ainsi que de certaines espèces appartenant à la classe des Rhodophycées "*Porphyridium purpureum*" et des Chlorophycées [24].

Energie

Dans un contexte énergétique marqué par la nécessité de développer des alternatives aux énergies fossiles, la valorisation de la biomasse algale apparaît comme un secteur d'avenir. Cette valorisation se traduit par la production de bioénergie sous forme de biométhane après méthanisation ou sous forme de biocarburants ou sous forme d'hydrogène.

Biométhane

Plusieurs recherches ont permis de vérifier la faisabilité technique et commerciale de la production de la biométhane à partir de la biomasse marine, avec un potentiel intéressant [34]. *Gracilaria sp.* et *Macrocystis* sont considérés comme d'excellents microorganismes pour la production de biométhane.

Biocarburants

Les microalgues interviennent actuellement comme une source potentielle de production de différents types de biocarburant (bio-oil et biodiesel) compte tenu de la hausse des prix de pétrole, de la raréfaction des ressources fossiles et de l'intense production de gaz à effet de serre.

Le bio-oil représente une alternative intéressante aux biocarburants liquides. Il est produit par conversion thermo-chimique de la biomasse à haute température et en l'absence d'oxygène [35]. On distingue deux procédés différents : la pyrolyse et la liquéfaction thermo-chimique [36]. Plusieurs études se sont intéressées à l'implication des microalgues dans la synthèse du bio-oil [37-43].

La voie la plus intéressante concerne les biocarburants de deuxième et troisième générations (production d'éthanol à partir de matières lignocellulosiques et la production de biodiesel à

partir des microalgues). Cette voie prometteuse permet de remédier aux principaux inconvénients observés pour les biocarburants de 1ère génération (concurrence avec la production alimentaire, surconsommation d'eau, détérioration des sols) [44]. De par leurs propriétés intéressantes (productivité importante de biomasse, activité photosynthétique élevée, grand potentiel de stockage lipidique), les microalgues sont efficaces pour la synthèse de biodiesel, en étant de 500 à 1000 fois plus efficaces que les espèces terrestres [45], notamment *Chlorella sp.* [46].

Biohydrogène

L'hydrogène est un vecteur énergétique qui suscite actuellement de nombreux travaux de recherche. Cependant, sa production en très grande quantité, à des coûts compétitifs et sans émission de gaz à effet de serre exige des investissements importants et est un défi technologique et industriel. Pour relever ce défi, des chercheurs du monde entier travaillent sans relâche pour mettre au point des procédés de production innovants et durables.

Actuellement, la production d'hydrogène (environ 50 millions de tonnes par an) repose essentiellement sur le vapocraquage du gaz naturel et l'oxydation partielle des hydrocarbures donc à partir de sources fossiles. Les systèmes biologiques et plus spécialement les microalgues et les bactéries ont été étudiés comme alternative à ces voies [47,48]. La découverte de la photoproduction d'hydrogène par les microalgues est attribuée à Hans Gaffron en 1939 [49]. Plusieurs travaux ont confirmé l'implication des algues au niveau de la production de biohydrogène [50-53]. L'efficacité de la conversion énergétique varie selon l'intensité de la lumière absorbée et l'espèce utilisée (Tableau I.1) [54]. *Chlamydomonas reinhardtii* est l'organisme le plus utilisé dans la recherche appliquée au biohydrogène [55].

Tableau I.1. Efficacité de la conversion énergétique en biohydrogène de quelques espèces de microalgues [54]

Microalgues	Lumière absorbée ($\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	H ₂ (Nmol.h ⁻¹)	Efficacité (%) (RPA*)
Scenedesmus D3	5,1	126	16
Chlamydomonas reinhardtii	2,2	44	13
Chlamydomonas reinhardtii (UTEX 90)	8,4	78	6
Chlamydomonas moewusii	9,1	337	24

*RPA: Radiation photosynthétique active

I.1.2.2. Fonctionnement des photobioréacteurs ; problème de l'oxygène

Un photobioréacteur est défini comme un système clos [56] à l'intérieur duquel se déroulent, en présence d'énergie lumineuse, des interactions biologiques que l'on cherche à contrôler en maîtrisant les conditions de culture [57]. En son sein, une réaction biochimique de photosynthèse a lieu dans le but de produire de la biomasse végétale à partir de microalgues, de CO₂ et de lumière.

La notion de photobioréacteur date déjà de quelques décennies. Les premiers systèmes clos sont apparus à la fin des années 40 [58,30], mais faute de moyens techniques leur développement a été interrompu et les cultures ont continué à être réalisées en bassins rudimentaires. Dans les années 80, les recherches ont repris activement et de nombreux photobioréacteurs ont été conçus et expérimentés avec des formes géométriques diverses.

A partir de lumière, d'eau et d'ions, les micro-organismes photosynthétiques transforment le dioxyde de carbone en carbone organique (sucre par exemple) indispensable aux processus biologiques. Lors de cette transformation, l'oxygène produit par la réaction photosynthétique devient un inhibiteur de la croissance des micro-organismes dans le photobioréacteur. La technique classique pour réduire la concentration en oxygène dissous consiste à injecter de l'azote dans le milieu réactionnel. Cependant, deux inconvénients majeurs peuvent apparaître: (i) la difficulté à contrôler la teneur en oxygène dissous et (ii) l'élimination partielle du dioxyde de carbone dissous avant la culture par transfert vers le ciel gazeux ouvert.

Ce problème de contrôle de la teneur en oxygène nous amène à la recherche d'une alternative non conventionnelle. La cellule électrochimique mixte peut être une solution envisageable.

I.2. Dispositif électrochimique d'élimination de l'oxygène d'un flux gazeux

Hormis les méthodes classiques d'élimination de l'oxygène d'un flux gazeux, une alternative électrochimique peut être envisageable.

I.2.1. Première solution: la pile à combustible

Une première idée consiste en l'utilisation d'une pile à combustible à membrane (PEMFC) pour l'appauvrissement en oxygène du flux gazeux composé d'air, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. Le fonctionnement de la pile à combustible est représenté en Figure I.1.

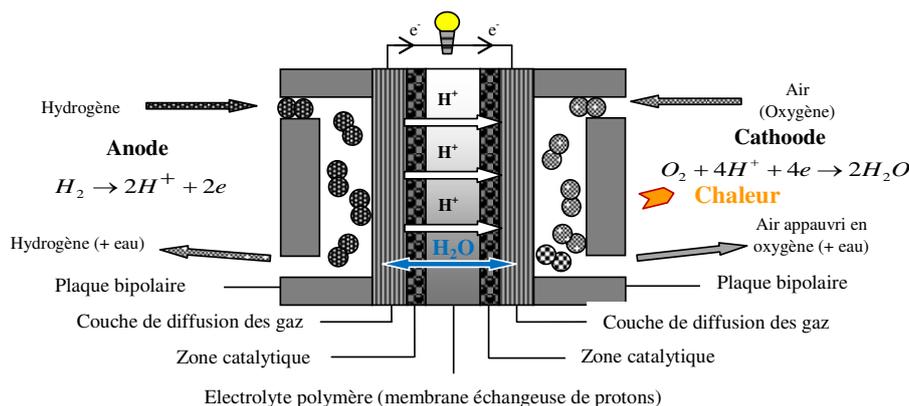


Figure I.1. Fonctionnement de la pile à combustible pour la consommation d'oxygène.

La pile à combustible est alimentée en hydrogène du côté anodique et le mélange gazeux à traiter est envoyé dans le compartiment cathodique (Figure I.1). Une partie (ou la quasi-totalité, en fonction des cas) de l'oxygène est alors consommée. Pour une application de type photobioréacteur, par exemple, ceci permet de ne plus avoir de pertes en CO_2 en amont du

photobioréacteur. Les suivis de production d'oxygène et de la consommation de dioxyde de carbone lors de la photosynthèse sont alors plus fiables et plus précis; les bilans de matière sont plus aisés.

Des premiers essais réalisés sur un pilote au Laboratoire LRGP, avec une cellule de 100 cm² ont confirmé l'absence de réactions indésirables ou de problèmes de fonctionnement inhérentes à la présence du dioxyde de carbone dans le mélange gazeux. Cette application, fonctionnant en continu sans prétraitement des gaz, ne génère pas de déchets puisque la pile ne produit que de l'eau, supprime toute problématique liée aux émissions et permet le recyclage intégral des réactifs, d'où un gain économique et environnemental potentiel puisque la consommation du CO₂ pourra être totale, ce qui n'est pas le cas des photoréacteurs actuels fonctionnant sans recirculation.

La solution de la pile à combustible proposée en Figure I.1 se heurte à deux difficultés :

- L'énergie électrique, même si elle est valorisable, pour une faible puissance, le coût des auxiliaires peut être pénalisant devant le bénéfice potentiel.
- Le système nécessite une source d'hydrogène. Bien que l'utilisation d'hydrogène ne soulève pas autant de problèmes que ne laisse l'indiquer l'opinion publique en France, elle implique malgré tout la présence d'une bouteille d'hydrogène sous pression et la présence de capteurs d'hydrogène dans l'atelier de production.

Le but de cette partie est donc de rechercher dans la littérature d'autres dispositifs électrochimiques ne nécessitant pas l'utilisation d'hydrogène. Autrement dit, l'objectif est de substituer la réaction à l'anode faisant intervenir l'hydrogène.

I.2.2. Alternatives de l'utilisation de l'hydrogène

La réduction cathodique de l'oxygène doit être mise en œuvre dans la cellule. L'idée est de conserver cette réaction et de trouver une réaction complémentaire pouvant se produire à l'anode. Rappelons que cette réaction cathodique se produit à des potentiels relativement élevés. La réaction anodique doit être à des potentiels relativement faibles afin de réduire considérablement la tension d'un réacteur électrochimique qui est la différence des potentiels anodique et cathodique.

Dans la phase de recherche de la "bonne" réaction anodique à associer à la réduction cathodique d'oxygène, plusieurs aspects du procédé doivent être pris en compte et les plus importants pourraient être les suivants: simplicité de la réaction, abondance du réactif et sa non-toxicité, non-toxicité également du produit de réaction, sans problème particulier pour sa séparation, son évacuation ou son conditionnement. Enfin, le coût énergétique doit être raisonnable.

En se basant sur les technologies existantes utilisées pour d'autres applications, trois solutions potentielles de réactions à l'anode ont été identifiées et sont présentées dans la partie suivante :

- oxydation d'un métal (comme dans le cas des batteries air-métal),
- production de chlore,
- électrolyse de l'eau.

I.2.2.1. Batteries Air-Métal

Les batteries ou accumulateurs air-métal génèrent de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique [59-63]. Le potentiel de la dissolution anodique de la plupart des métaux est plus bas que celui de la réduction d'oxygène, d'où la production d'électricité. Dans le cas d'une batterie, le système est réversible, c'est à dire que la batterie est rechargeable.

Pour l'anode, des métaux, tels que Zn, Al, Mg, Fe et Li [64], présentant une densité d'énergie importante peuvent être utilisés, puisque leur potentiel redox M/M^{n+} est inférieur à celui du couple H^+/H_2 .

A l'heure actuelle, ce type de batteries est uniquement commercialisé avec le couple Zn-air. Pour les autres métaux, de nombreuses études ont déjà été menées mais la recharge soulève encore des problèmes. En effet, ces métaux se régénèrent difficilement du fait de la formation de dendrites [65].

Exemple: la batterie Zinc-Air

Les batteries Zn-air sont utilisées pour alimenter les ordinateurs, les téléphones portables ainsi que d'autres appareils [64-72]. L'intérêt de ces batteries est qu'elles possèdent une énergie massique élevée, de l'ordre de 1048 Wh.kg^{-1} [73], et qu'elles ne posent aucun problème de toxicité ou d'inflammabilité.

Dans les batteries actuellement commercialisées, le fonctionnement est le suivant : les molécules d' O_2 , issues de l'air ambiant, entrent dans la batterie par des orifices placés au sommet de la cellule et arrivent ensuite en contact avec la cathode en carbone. Les molécules sont réduites sous forme d'hydroxydes qui migrent vers l'anode formée d'un gel de zinc. Le zinc s'oxyde en ZnO [74].

La réaction globale se produisant à la batterie est la suivante : $2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$ (I.1)

La Figure I.2 présente un schéma de fonctionnement d'une batterie Zinc-Air.

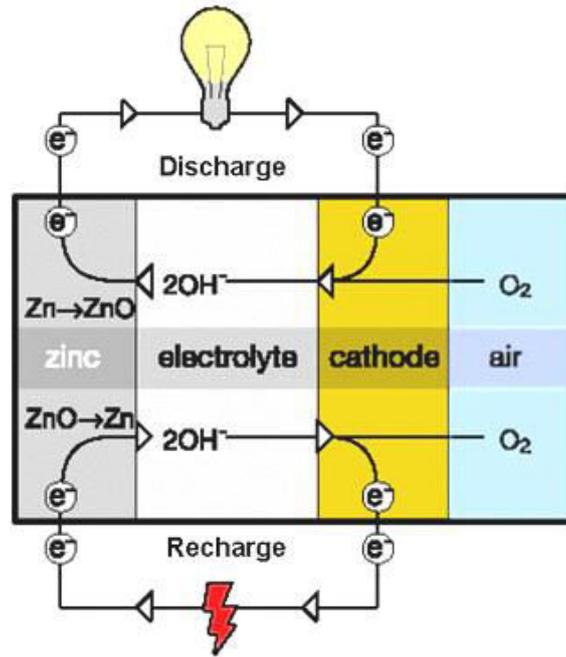


Figure I.2. Schéma de fonctionnement d'une batterie zinc-air [75]

Le problème clé des batteries Zn-air est l'électrode de diffusion de l' O_2 . Le qualificatif de 'diffusion' provient de la nature gazeuse du réactif. Habituellement, une électrode poreuse de carbone est utilisée, composée d'un mélange de carbone et d'un catalyseur. Des catalyseurs tels que Pt ou un alliage Pt-Ru ont été étudiés mais ils sont coûteux. Des progrès ont toutefois été réalisés dans les années 2000 dans le développement de nouveaux catalyseurs tels que [62] :

- perovskites telles que $La_{1-x}Ca_xCoO_3$,
- spinels, par exemple Co_3O_4 ou $NiCo_2O_4$,
- pyrochlores ($Pb_2Ru_2Pb_{1-x}O_{1-y}$, $Pb_2Ru_2O_{6,5}$),
- autres oxydes métalliques tels que $Na_{0,8}Pt_3O_4$,
- macrocycles pyrolysés avec des additifs à base de Co [76].

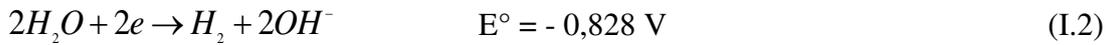
Une seconde difficulté réside dans le nécessaire contrôle de l'humidité de l'air en entrée. Si l'humidité est inférieure à 45%, la batterie risque de s'assécher alors que si l'humidité est largement supérieure à 45%, elle risque de se gorger d'eau.

Une solution utilisant des technologies de batteries n'est pas directement transposable par exemple au cas des cultures d'algues. En effet, la quantité d'oxygène dans le courant gazeux est faible et l'utilisation des batteries nécessite donc des adaptations. De plus, cette technique repose dans tous les cas sur un fonctionnement discontinu.

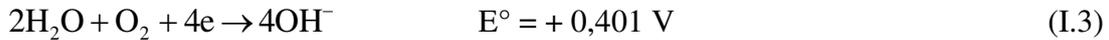
I.2.2.2. Production de chlore

L'utilisation de la réduction de l'oxygène à la cathode a également été envisagée pour la production de chlore depuis les années 1980 [77]. Le but est d'abaisser la tension de cellule de près de 1 Volt par rapport aux cellules classiques, industrielles mettant en œuvre le

dégagement d'hydrogène, ce qui représente une économie (potentielle) d'énergie considérable [78,79]. L'idée est de remplacer la réaction :



par



La Figure I.3 présente un schéma de fonctionnement de la cellule de production de chlore.

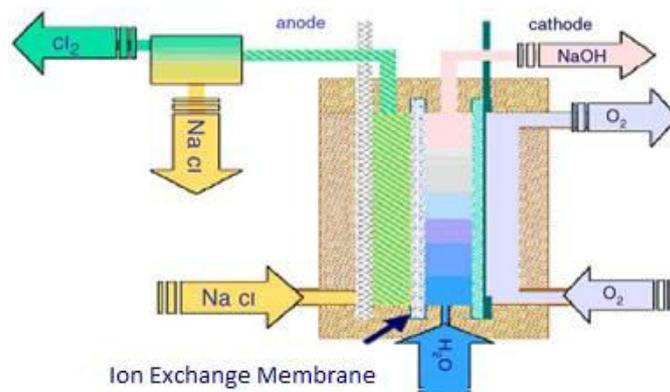


Figure I.3. Schéma de fonctionnement d'une cellule de production de chlore avec réduction d'oxygène à la cathode [80].

Les premiers essais ont été réalisés avec des électrodes à diffusion gazeuse, similaires à celles utilisées dans les piles à combustible, c'est-à-dire avec du platine déposé sur du charbon actif. Toutefois, ces électrodes ne se sont pas révélées stables dans cet environnement (traces de chlorures, d'impuretés organiques...). Des améliorations ont ensuite été apportées en travaillant avec des catalyseurs d'oxyde de rhodium ou plus tard de sulfure de rhodium. L'entreprise De Nora développe actuellement un catalyseur à base de particules d'argent [81].

La difficulté de mise en place de cette technologie réside donc dans la réalisation de cathodes à oxygène fiables.

I.2.2.3. Electrolyse de l'eau

Depuis les électrolyseurs classiques qui fonctionnent avec des solutions concentrées de KOH à hautes température et pression [82], l'électrolyse de l'eau a fait l'objet de nombreuses recherches depuis une vingtaine d'années, notamment avec des technologies dérivées de celles de la pile à combustible à membrane [83,84]. En effet, l'assemblage de piles à combustible avec des électrolyseurs à membrane pour l'électrolyse de l'eau a été fréquemment envisagé dans des études de stockage et de gestion de l'énergie basées sur l'hydrogène. L'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons a bénéficié de

nombreux progrès. Les avantages de cette technologie sont la compacité, la simplicité du design et de fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion et des performances acceptables. L'électrolyse à membrane polymère est considérée par beaucoup comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements sur les piles à combustible de technologie PEM, et de la réduction des coûts associés. Ce type d'électrolyse, de petite capacité, est déjà une technologie mature, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales (ici pour la génération de l'oxygène dans les compartiments vie) [85].

Le principe de l'électrolyse de l'eau est simple. Un électrolyseur fonctionne selon le principe inverse de la pile à combustible. La décomposition de l'eau s'écrit de manière globale:



Cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique, dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,48V à 298 K. L'eau introduite doit être la plus pure possible; sa conductivité ionique doit être inférieure à quelques $\mu\text{S}/\text{cm}$. La Figure I.4 présente le principe de l'électrolyse de l'eau PEM.

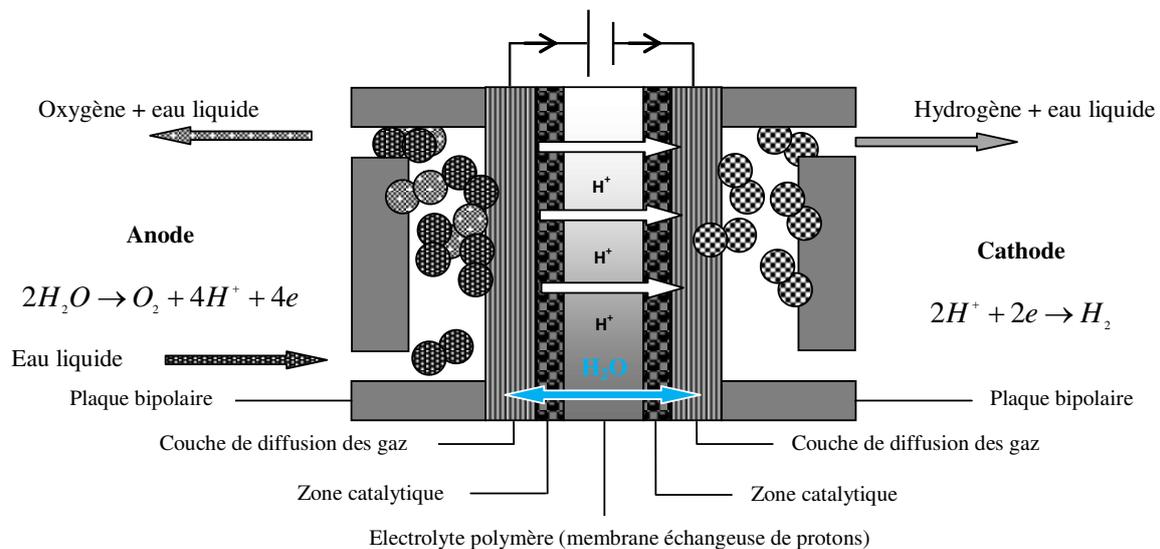


Figure I.4. Schéma du principe de l'électrolyse PEM de l'eau.

A partir de cette technologie, pour remplacer l'oxydation de l'hydrogène d'une pile à combustible (première solution), on pourrait envisager à l'anode la formation d'oxygène par électrolyse de l'eau : cette voie originale est détaillée ci-après [86].

I.2.3. Solution adoptée

Dans notre cas d'étude, on s'intéresse au cas de l'appauvrissement en oxygène. Selon ce principe, la cathode est le siège de la réduction de l'oxygène du mélange gazeux à traiter (air), selon la réaction globale:



Selon cette étude, le choix de la bonne réaction anodique est très limité. Compte tenu des avantages que représente l'électrolyse de l'eau, malgré les défis technologiques qu'il faut résoudre notamment pour avoir des rendements acceptables, le choix de la réaction de dégagement de l'oxygène semble la voie la plus adaptée pour notre système.

Ainsi, à l'anode se produit l'oxydation de l'eau selon la réaction:



La solution préconisée ici représente alors une cellule électrochimique qu'on appelle "mixte" et qui repose sur une technologie électrolyse de l'eau de type PEM (Proton Exchange Membrane) selon le schéma de la Figure I.5 ci-dessous.

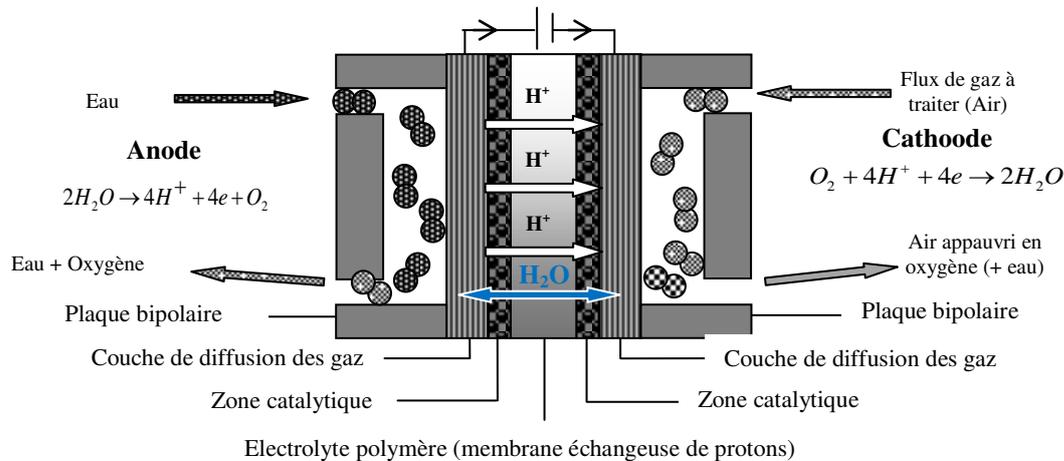


Figure I.5. Schéma de la cellule électrochimique "mixte".

On pourrait imaginer que la cellule ne produise globalement rien puisque les réactions anodique et cathodique sont inverses l'une de l'autre, sauf de la chaleur et de l'entropie. En effet, en théorie, la tension réversible de la cellule, c'est-à-dire à courant nul, est égale à zéro. Dans le cas pratique de l'élimination d'oxygène du flux à traiter et de l'oxydation de l'eau, la tension globale, U_{cell} , est égale à :

$$U_{cell} = IR_{ohm} + \eta_a + |\eta_c| \quad (I.7)$$

où η_a et η_c sont les surtensions à l'anode et à la cathode respectivement, et IR_{ohm} représente la chute ohmique au sein de la cellule. La cellule est ainsi constituée d'une demi-cellule d'électrolyse de l'eau et d'une demi-pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Cas de l'augmentation de la teneur en oxygène

Dans ce cas, il s'agirait de récupérer l'oxygène sortant du compartiment anodique et de réinjecter en continu dans le flux d'air à traiter ; la cathode serait alimentée par de l'air ambiant enrichi en O_2 et légèrement comprimé.

I.2.3.1. Avantages du procédé par rapport aux autres méthodes classiques

Comme expliqué dans ce chapitre, les techniques conventionnelles d'appauvrissement d'un flux gazeux sont souvent gourmandes en énergie et/ou induisent des problèmes secondaires, tels que la formation de solides, qu'il faudra traiter en aval.

La solution faisant l'objet de la présente thèse présente les avantages suivants :

- La technique proposée ne met en jeu que des espèces non toxiques (eau, oxygène), sans impact pour l'homme ou l'environnement.
- Le coût énergétique est modéré (actuellement, le coût énergétique de la cellule est de l'ordre de 5 Wh par litre TPN d'oxygène retiré : au vu des performances actuelles des électrolyseurs de type PEM, l'amélioration technologique de la cellule devrait permettre une forte diminution de cette consommation.
- La cellule est alimentée par une source électrique stabilisée, dispositif simple, peu coûteux et de technologie parfaitement mature. Pour des flux importants d'oxygène à retirer, les cellules seront connectées en série, de manière à limiter l'ampérage requis tout en travaillant à une tension de l'ordre de la centaine de volts, comme de nombreux procédés électrochimiques, ce qui permet l'utilisation de redresseurs de courant classiques avec d'excellents rendements énergétiques.
- La technologie Electrolyse PEM a bénéficié de nombreux progrès technologiques depuis une dizaine d'années [87], et représente une technologie actuellement fiable, avec des cellules possédant une durée de vie comprise entre 10000 et 60000 heures [88]. En France, plusieurs groupes industriels tels que CETH ou Héliion mettent au point, fabriquent et commercialisent des électrolyseurs d'eau de type PEM.

Notons que l'appauvrissement modeste en oxygène du flux gazeux rejeté à l'atmosphère ne soulève aucun danger d'anoxie pour peu que le local soit ventilé, même faiblement.

I.2.3.2. Avantages liés au progrès de la technologie PEM

Au cours des dernières décennies, il existe un intérêt croissant pour la technologie acide à électrolyte polymère solide (PEM) que ce soit pour la production de l'électricité via la pile à combustible ou pour la production de l'hydrogène, vecteur énergétique important, par électrolyse de l'eau. L'idée d'utiliser cet électrolyte date du début des années 50, à l'aube du programme spatial américain [89]. L'objectif était de régler le problème de confinement de l'électrolyte en apesanteur et également, de développer des systèmes fonctionnant en milieu acide, plus performants car moins résistifs (jusqu'alors, les problèmes de corrosion empêchaient d'utiliser un électrolyte acide circulant). Des piles à combustible H_2/O_2 basées sur cette technologie ont été testées avec succès pour le programme Gemini [90]. Dans les années 70, l'arrivée de nouveaux matériaux membranaires plus stables chimiquement a permis de reprendre l'idée et de l'appliquer à l'électrolyse de l'eau. Le concept PEM "Proton Exchange Membrane" était né. Ce procédé a été amélioré à la fin des années 80 en France, au CEA-Grenoble, et évalué pour la réalisation de centrales à oxygène pour applications sous-marines [91].

La technologie PEM présente un certain nombre d'avantages reconnus par rapport à la technologie alcaline, par exemple. Cette dernière peut être, théoriquement, envisageable pour un procédé tel que le nôtre, sauf que la technologie PEM permet de garantir un rendement énergétique sensiblement meilleur, une plus grande compacité, une simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion et une meilleure fiabilité.

Cette technologie est considérée comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements associés à la réduction des coûts des assemblages membrane-électrodes, notamment.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le contexte général aboutissant à la naissance de notre procédé électrochimique d'appauvrissement en oxygène de l'air dit "cellule électrochimique mixte". Les pistes de solutions ont donc été recherchées en se basant sur les technologies existantes utilisées pour d'autres applications.

L'idée était de conserver la réduction de l'oxygène à la cathode et de trouver une réaction complémentaire pouvant se produire à l'anode. Trois solutions potentielles de réactions à l'anode ont été présentées :

- oxydation d'un métal (comme dans le cas des batteries air-métal),
- production de chlore,
- électrolyse de l'eau à l'anode associée à la réduction cathodique de l'oxygène dans une cellule électrochimique mixte (pile/électrolyseur).

La technologie de cellule mixte adoptée constitue une solution potentiellement intéressante. Toutefois, un défi à l'utilisation de cette technologie réside dans la mise au point d'une

électrode à oxygène efficace pour mettre en œuvre la réaction dans des conditions de compatibilité avec l'électrolyse de l'eau dans l'autre compartiment.

Chapitre II :
Étude bibliographique

||Sommaire

Introduction.....	26
II.1. Rappels sur les piles à combustible et les électrolyseurs de l'eau.....	26
II.1.1. Pile à combustible.....	26
II.1.2. Electrolyseur d'eau.....	31
II.2. Eléments technologiques.....	34
II.2.1. Electrolyte	35
II.2.2. La couche active	37
II.2.2.1. Mode pile à combustible	38
II.2.2.2. Mode électrolyseur d'eau	38
II.2.3. Les couches de diffusion.....	39
II.2.3.1. Mode pile à combustible.....	39
II.2.3.2. Mode électrolyseur d'eau.....	40
II.2.4. Les plaques bipolaires.....	41
II.2.4.1. Mode pile à combustible.....	42
II.2.4.2. Mode électrolyseur d'eau.....	42
II.3. Réactions mises en jeu et lois cinétiques.....	43
II.3.1. Réaction de dégagement d'hydrogène sur le platine en milieu acide.....	43
II.3.2. Réaction de dégagement d'oxygène.....	51
II.3.3. Réaction de réduction d'oxygène sur du platine en milieu acide.....	59
Discussion des travaux publiés.....	64

Chapitre II

Étude bibliographique

Introduction

Tel que mentionné dans le chapitre précédent, ce travail concerne la mise en œuvre d'une cellule électrochimique d'appauvrissement en oxygène d'un mélange gazeux (air). Cette cellule est dérivée de la technologie électrolyseur d'eau à membrane échangeuse de protons PEM. Selon ce principe (appauvrissement en oxygène), la cathode est le siège de la réduction de l'oxygène de l'air (même réaction se déroulant à la cathode d'une pile à combustible) et à l'anode se produit l'oxydation de l'eau (ou dégagement de l'oxygène), réaction principale dans l'électrolyse de l'eau. De ce fait, la cellule électrochimique à concevoir doit bien être constituée d'une demi-pile à combustible à la cathode et d'un demi-électrolyseur côté anode de technologie PEM. La validation expérimentale d'une telle cellule passe par la compréhension de deux aspects importants figurant dans les piles à combustible et les électrolyseurs de l'eau: en premier lieu, un aspect technologique qui concerne les différents éléments constituant ces cellules ainsi que leurs matériaux, alors que le deuxième aspect est relatif aux phénomènes électrochimiques (adsorption/désorption, transfert d'électrons, lois cinétiques...) qui peuvent avoir lieu dans les assemblages membrane-électrodes.

Ce chapitre comporte trois parties.

- La première a pour objectif de rappeler brièvement le principe des piles à combustible et des électrolyseurs de l'eau. Il ne s'agit pas de rassembler de façon exhaustive toutes les informations liées aux piles et/ou électrolyseurs mais plutôt de permettre au lecteur de comprendre les bases de la suite de notre étude.
- La deuxième partie présente un état de l'art des différents composants technologiques des piles à combustible et électrolyseurs de l'eau à membrane polymère. Cela permet d'avoir une idée sur les différents matériaux existant et qui seront, ensuite, utiles à la conception technologique de notre cellule électrochimique, objectif du troisième chapitre.
- Les réactions électrochimiques se produisant dans une pile à combustible et dans un électrolyseur sont d'une grande importance. Leurs mécanismes seront abordés dans la dernière partie de ce chapitre.

II.1. Rappels sur les piles à combustible et les électrolyseurs de l'eau

Dans cette partie, on présente un aperçu général sur les fondements des piles à combustible et des électrolyseurs d'eau. Un intérêt particulier sera accordé pour les piles et électrolyseurs de type PEM.

II.1.1. Pile à combustible

Une pile à combustible est un générateur électrique où la production de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène)

couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air. La réaction d'oxydation de l'hydrogène est rendue possible par un catalyseur qui est généralement du platine. Si d'autres combinaisons sont possibles, la pile la plus couramment étudiée et utilisée est la pile de type hydrogène-air. Le tableau II.1 [92] récapitule les différentes technologies de piles à combustible.

Tableau II.1. Différentes technologies de piles à combustible.

Description	Électrolyte	Gaz à l'anode	Gaz à la cathode	Puissance	Température de fonction.	Rendement	Applications
AFC -Pile alcaline	Hydroxyde de potassium	hydrogène	oxygène pur	1 W à 10 kW	60°C – 100°C	55-60%	préstationnaire, transport
PEMFC –Pile à membrane échangeuse de proton	Membrane polymère	hydrogène	oxygène/air	1 W à 300 kW	60–100°C	32-40%	portable, transport, stationnaire
DMFC -Pile à méthanol direct	Membrane polymère	méthanol	oxygène/air	mW à 100 kW	60–120°C	20–30%	portable
PAFC - Pile à combustible à acide phosphorique	Acide phosphorique	hydrogène	oxygène/air	1 W à 300 kW	150-210°C	36-45%	stationnaire
MCFC -Pile à carbonates fondus	Carbonate de métaux alcalins	hydrogène, méthane, gaz de synthèse	oxygène/air	jusqu'a 100 MW	650-1000°C	50-60%	stationnaire
SOFC - Pile a combustible a oxyde solide	Céramique	hydrogène, méthane, gaz de synthèse	oxygène/air	jusqu'a 500 MW	800–1000°C	50-55%	stationnaire

On présente ci-après le principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC. Toutefois le principe de base reste le même pour les autres technologies. Le fonctionnement d'une pile de ce type est particulièrement propre puisqu'il ne produit que de l'eau. L'intérêt de la technologie PEM sera présenté dans la partie éléments technologiques (cf. II.2.1. Electrolyte) avec plus de détails.

Les PEMFC fonctionnent à des températures généralement inférieures à 100°C [92]. Le cœur de la pile est alimenté en hydrogène (combustible) et en oxygène (comburant). L'hydrogène alimentant l'anode est oxydé, libérant deux protons et deux électrons:



Ces deux électrons circulent vers la cathode à travers un circuit électrique externe, pendant que les protons traversent la membrane pour réagir à la cathode. Cette dernière, alimentée en oxygène provenant éventuellement de l'air, est le siège d'une réaction de réduction. L'oxygène, combiné aux protons et aux électrons ralliant la cathode conduit à la formation d'une molécule d'eau selon la réaction:



Ainsi la pile produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Le principe de fonctionnement général est représenté par la figure II.1.

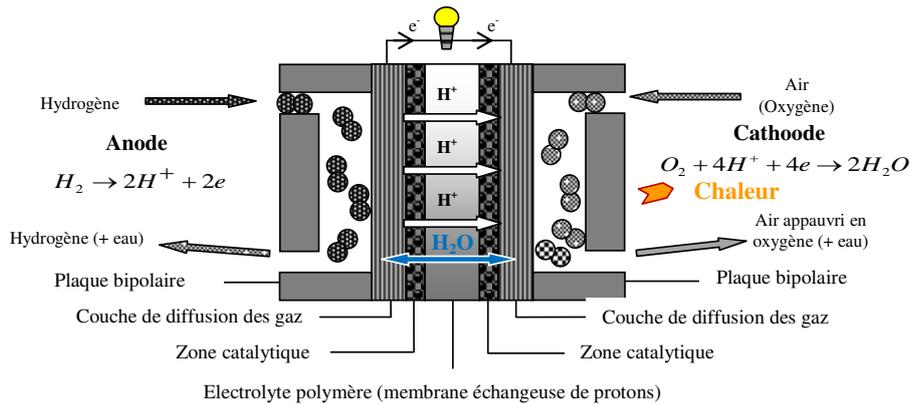


Figure II.1. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM.

Rendement et performances d'une PEMFC

La réaction d'oxydoréduction totale de la pile à combustible est:



L'enthalpie libre de cette réaction à 25°C et 1 atm (conditions standards), ΔG^0 , est de $-237,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ si l'eau est obtenue sous forme liquide et $-228,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ si l'eau est sous forme vapeur [93]. La quantité maximale d'énergie produite dans une cellule PEM correspond à l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de la réaction ci-dessus, liée à l'enthalpie et l'entropie de cette même réaction par:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.4})$$

Le courant de sortie est le produit de la charge électrique nF échangée par mole de réactif (hydrogène) – si n est le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation de l'hydrogène - par son débit molaire D_{H_2} :

$$I = nFD_{H_2} \quad (\text{II.5})$$

Dans une conversion idéale sans pertes et sans stockage, la conservation de l'énergie implique:

$$UI = D_{H_2} \Delta G \quad (\text{II.6})$$

U représente la tension aux bornes de la pile. Il résulte de ces équations que:

$$U = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{II.7})$$

Le nombre d'électrons impliqués n dans la réaction (II.3) vaut 2 et F est la constante de Faraday ($F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans les faits, les équations (II.6) et (II.7) s'appliquent à la tension réversible. Ainsi, la tension maximale de la cellule (correspondant au potentiel

théorique réversible à l'équilibre thermodynamique) et dans les conditions standards (l'eau formée est liquide) vaut:

$$U_{rev}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = 1,23V \quad (\text{II.8})$$

Lorsque l'eau formée est à l'état gazeux, la tension vaut:

$$U_{rev}^0 = 1,18V \quad (\text{II.9})$$

Rendement d'une pile PEM

Le rendement d'un processus de transformation d'énergie est défini comme:

$$\eta = \frac{\text{énergie récupérée}}{\text{énergie fournie}} \quad (\text{II.10})$$

Le rendement de la pile à combustible est donc égal au rapport entre l'énergie électrique délivrée et l'énergie chimique (énergie potentielle de l'hydrogène) consommée pour produire cette électricité dont le flux dépend des conditions de la réaction. On distingue alors différents rendements.

D'abord, le rendement thermodynamique qui est défini par le rapport entre le travail électrique récupérable et l'enthalpie de la réaction à l'équilibre thermodynamique:

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta G^0(T)}{\Delta H^0(T)} \quad (\text{II.11})$$

La variation d'enthalpie standard de l'eau liquide à 25°C, $\Delta H^0 = -265,83 \text{ kJ/mol}$ et vaut -242,82 kJ/mol à cette température pour l'eau en phase vapeur. Le rendement thermodynamique est ainsi calculé à $\eta_{thermo}=83 \%$ (eau liquide) et $\eta_{thermo}=95\%$ (vapeur d'eau).

En pratique, la tension U de la pile est inférieure à la valeur maximale, à cause de l'irréversibilité des réactions électrochimiques, de la chute ohmique et de la diffusion des réactifs jusqu'aux sites catalytiques. Le rendement électrique réel η_{elec} peut s'écrire en fonction de la tension U :

$$\eta_{elec} = -\frac{nFU}{\Delta H^0(T)} = \frac{U}{U_{th}} \quad (\text{II.12})$$

où U_{th} est la tension thermoneutre.

Le rendement électrique s'exprime ainsi comme un rapport de tension. La tension thermoneutre à 25°C vaut 1,48V pour l'eau liquide et 1,25V pour la vapeur. Ainsi, le rendement électrique à 25°C s'exprime selon:

$$\eta_{elec} = \frac{U}{1,48V} \text{ (eau liquide)}, \quad \eta_{elec} = \frac{U}{1,25V} \text{ (vapeur d'eau)} \quad (\text{II.13})$$

La relation (II.13) montre que, plus la tension de la pile est élevée, meilleur est le rendement en électricité. Comme toute l'énergie non convertie en électricité est perdue sous forme de chaleur, à l'inverse, plus la tension de la pile est basse, plus la pile produit de la chaleur.

On définit également le rendement faradique comme étant la probabilité pour que chaque électron soit effectivement utilisé dans la réaction électrochimique considérée. Ce rendement tient compte du nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de carburant. Pour les piles à combustible PEMFC, un rendement faradique égal à l'unité est généralement obtenu. En effet, 2 moles d'électrons sont produites par mole d'hydrogène (II.1).

Dans une pile, on définit un rendement en quantité de matière. Il concerne l'utilisation des réactifs au niveau des électrodes. L'assemblage membrane-électrodes doit être alimenté de manière identique, ce qui suppose un même débit et des pressions partielles identiques. Ce rendement est typiquement estimé à au moins 95%. L'écart de ce rendement à l'unité peut être causé par d'éventuelles fuites dans l'installation et par le flux de diffusion d'hydrogène à travers la membrane.

Ainsi, le rendement global de la pile prend en compte tous ces rendements:

$$\eta_{global} = \eta_{thermo} * \eta_{elec} * \eta_F * \eta_{matière} \quad (II.14)$$

La tension pratique de l'utilisation d'une PEMFC se situe autour de 0,7 V. Dans ce cas le rendement global est $\eta_{global} = 37,3\%$ (eau liquide) et $\eta_{global} = 50,5\%$ (vapeur d'eau).

Caractéristique courant-tension

En fonctionnement, lorsque la pile produit du courant, la tension est toujours inférieure à la tension à vide. Des chutes de tension apparaissent aux électrodes ; ces chutes de tension sont parfois appelées polarisations ou surtensions en référence à l'électrolyse (*overpotential* en anglais). Elles sont liées aux cinétiques de transferts de charges (on parle de polarisations d'activation) et aux cinétiques de transfert (d'alimentation) des réactifs (on parle de polarisations de concentration).

En fonctionnement, la tension aux bornes de la pile à combustible varie avec la densité de courant. Fréquemment, on utilise une loi du type suivant pour exprimer cette variation [94] :

$$U = U_0 - iR_{ohm} - [a + b \log(i)] + k * \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (II.15)$$

Trois termes sont retranchés de la tension à vide, U_0 : la chute ohmique, les surtensions anodiques et cathodique d'activation aux électrodes et les surtensions de concentration, correspondant à un contrôle partiel par le transfert de matière. Il convient de mentionner que la tension à vide ne vaut pas la tension réversible mais se situe généralement autour de 1,0V. Une courbe courant-tension caractéristique d'une PEMFC est présentée sur la Figure II.2. La densité de puissance délivrée par la pile peut aller jusqu'à 0,6 W/cm² [95].

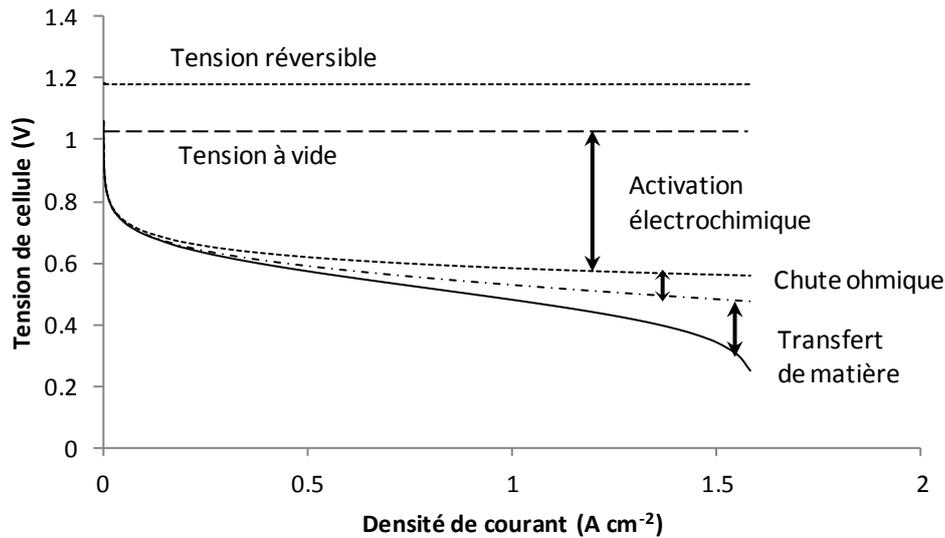


Figure II.2. Exemple de courbe de polarisation (caractéristique courant-tension) d'une pile à combustible PEMFC fonctionnant à 80°C, densité de courant limite = 1,6 A/cm²

La Figure II.2 met en évidence l'importance respective des polarisations d'activation (première inflexion), de la polarisation ohmique (partie linéaire) et des polarisations de concentration (deuxième inflexion). En pratique, les polarisations d'activation électrochimiques restent les plus importantes en valeur absolue sur la totalité du domaine de fonctionnement, sauf quand i tend vers la densité de courant limite.

II.1.2. Electrolyseur d'eau

L'électrolyseur de l'eau fonctionne à l'inverse de la pile à combustible. Dans une cellule d'électrolyse de l'eau, le courant électrique est utilisé pour effectuer la dissociation de l'eau en ses constituants élémentaires que sont l'hydrogène (H₂) et l'oxygène (O₂) moléculaires. En milieu acide, cette réaction se décompose en deux demi-réactions:



La demi-réaction (II.16) se produit à l'anode et la demi-réaction (II.17) se produit à la cathode. En milieu acide, les protons solvatés sont transférés de l'anode à la cathode par migration à travers l'électrolyte (membrane polymère) sous l'effet du champ électrique [96].

Comme pour les piles à combustible, il existe différents types d'électrolyseurs de l'eau reportés dans le tableau II.2 [97].

De manière générale, l'électrolyse de l'eau permet la production de gaz d'une grande pureté, en comparaison avec d'autres procédés tels que le reformage d'hydrocarbures pour la

production d'hydrogène, bien que l'électrolyse soit actuellement plus coûteuse. Dans le contexte français de la production d'électricité essentiellement par voie non-carbonée, il est possible d'envisager l'association piles à combustible – électrolyseur pour le stockage réversible de l'énergie, l'hydrogène constituant ici un vecteur énergétique.

Tableau II.2. Différentes technologies d'électrolyseurs d'eau [97].

Type	KOH alcalin	PEM	Electrolyse Haute température	
			Electrolyte à conduction d'ions superoxydes	Electrolyte à conduction protonique
Electrolyte	Solution aqueuse de KOH	Membrane échangeuse de protons PEM (Proton Exchange Membrane)	Céramique en zircon	Oxydes de cérium et de zircon
Electrodes	Anode: Ni, alliages Ni-Zn, Ni-Fe,... Cathode: Acier + Ni/Ni-Co	Anode : Graphite-PTFE + Ti/RuO ₂ , IrO ₂ Cathode : Graphite + Pt	Anode: Manganites, chromites de lanthane/Ni-ZrO ₂ Cathode : La _x Sr _x MO _{3-d} (M = Mn, Co)/CeOx	Anode: Manganites, chromites de lanthane/Ni-ZrO ₂ Cathode : La _x Sr _x MO _{3-d} (M = Mn, Co)/CeOx
Réactions	Anode : $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e$ Cathode: $2H_2 + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	Anode : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ Cathode : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	Anode: $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e$ Cathode: $2H_2O + 4e \rightarrow 2O^{2-} + 2H_2$	Anode : $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e$ Cathode: $4H^+O + 4e \rightarrow 2H_2$

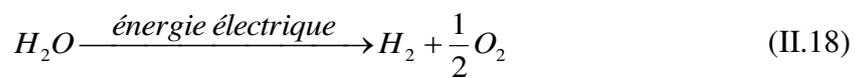
Dans ce travail, nous nous concentrons sur les électrolyseurs d'eau de type PEM. Comparativement aux électrolyseurs alcalins ou à hautes températures, il présente les avantages suivants [98]:

- Ils sont plus propres pour l'environnement notamment pour ce qui est de l'électrolyte pour les électrolyseurs alcalins. En effet, ces derniers utilisent l'hydroxyde de potassium comme électrolyte qui est corrosif, irritant et sa préparation dégage des vapeurs toxiques de chlore et d'hydrogène.
- Les densités de courant sont plus élevées, leur permettant d'avoir des masses et volumes inférieurs à production de gaz équivalente
- Excellents rendements
- Production possible de gaz comprimés (jusqu'à 30 bar), encore que bien souvent, les technologies alcalines ou à haute température permettent des niveaux de pression encore nettement plus élevés, et donc plus adaptés au stockage (en aval) de l'hydrogène.
- Leur températures de fonctionnement, autour de 80°C sont nettement plus douces que celles des systèmes à oxydes solides.

Toutefois les électrolyseurs de type PEM présentent aussi l'inconvénient principal de mettre en œuvre des matériaux plus coûteux (catalyseurs nobles, électrolytes polymères...). La durée de vie de la membrane peut être relativement limitée en raison de plusieurs types de dégradations [99,100]: soit mécaniques [101], causées par une différence de pression trop

importante entre les deux compartiments, soit thermiques [102] à des températures trop élevées lors du fonctionnement à température trop élevée, soit chimiques [103,104] par décomposition du polymère, notamment en liaison avec la corrosion des catalyseurs. Un autre inconvénient de ces électrolyseurs est qu'ils ont besoin d'une eau ultra-pure, avec une conductivité inférieure à $1\mu\text{S/cm}$, car l'ensemble membrane-électrodes est extrêmement sensible à toutes les impuretés de l'eau [98,99], notamment à la présence de cations divalents.

Le principe de fonctionnement d'une cellule électrolytique d'électrolyse PEM est représenté sur la figure II.3. Une telle cellule est formée de deux électrodes, une cathode et une anode, d'un électrolyte solide à membrane polymère échangeuse de protons. L'électrolyseur met en œuvre la décomposition de l'eau à partir de l'énergie électrique pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène:



Comme nous l'avons exprimé plus haut, cette réaction peut aussi être vue comme un moyen de stocker de l'énergie électrique en énergie chimique en stockant l'hydrogène et l'oxygène, ou même seulement l'hydrogène qui, en plus d'être un vecteur énergétique par recombinaison avec l'oxygène de l'air, est une matière première largement utilisée dans l'industrie chimique.

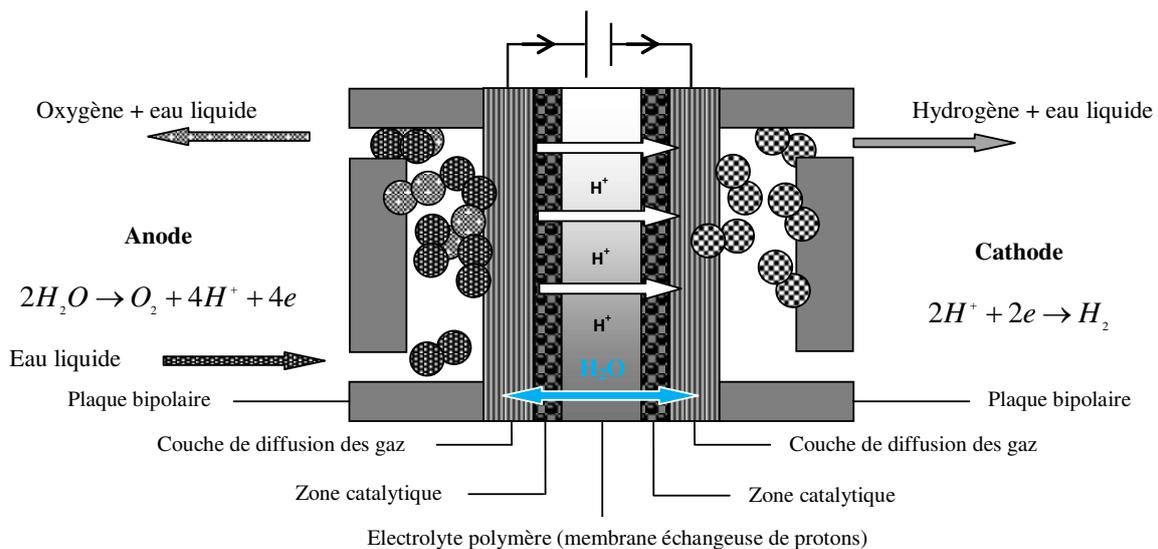


Figure II.3. Principe de fonctionnement d'un électrolyseur d'eau de type PEM.

Rendement et performances d'un électrolyseur PEM

De manière analogue à ce qui a été fait pour la pile à combustible, dans cette partie on étudie le rendement d'un électrolyseur d'eau. Si on apporte effectivement à l'électrolyseur l'énergie nécessaire à la réaction, la tension minimale de fonctionnement correspond au potentiel réversible thermodynamique. En fait, la réaction se produit sans consommation ou production

de chaleur à la tension thermoneutre U_{th} et on peut exprimer son rendement thermodynamique par:

$$\eta_{thermo} = \frac{U_{th}}{U_{cell}} \quad (II.19)$$

Dans ce cas, il apparaît comme l'inverse de celui de la pile à combustible.

En pratique, la tension d'une cellule d'électrolyseur PEM est effectivement comprise entre 1,7 et 2.0 V, selon la densité du courant appliquée. Comme il n'y a pas de réactions parasites (rendement faradique unitaire) la relation entre le courant et la production de gaz est simplement linéaire.

$$I = 2FD_{H_2} = 4FD_{O_2} \quad (II.20)$$

Les pertes en tension dans l'électrolyseur ont quasiment les mêmes origines que dans la pile à combustible puisque tous deux sont des procédés électrochimiques:

- Pertes (surtensions) d'activation (cinétique finie du transfert électronique)
- Pertes (surtensions) par contrôle diffusionnel partiel
- Pertes par chute ohmique dans les différents composants de la cellule, et notamment la membrane.

On définit aussi classiquement le rendement Faradique η_F comme la fraction du courant consommé effectivement à la production d'hydrogène et d'oxygène. Sur la base de la production d'oxygène à l'anode par oxydation de l'eau avec 4 électrons par molécules d'oxygène, le rendement faradique d'un système discontinu peut être exprimé comme ci-dessous [105]:

$$\eta_F = \frac{PV_{O_2}}{RT\Delta t} \times \frac{4F}{I} \quad (II.21)$$

Avec :

- P : Pression (Pa)
- V_{O_2} : Volume d'oxygène mesuré (m^3) pendant le temps (Δt)
- R : Constante des gaz parfaits $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- T : Température de fonctionnement (K)
- F : Constante de Faraday $96485 C.mol^{-1}$
- I : Courant traversant l'électrolyseur (A)
- Δt : Temps de fonctionnement (s)

II.2. Eléments technologiques

La figure II.4 représente une vue éclatée des principaux éléments constituant une cellule électrochimique élémentaire d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur.

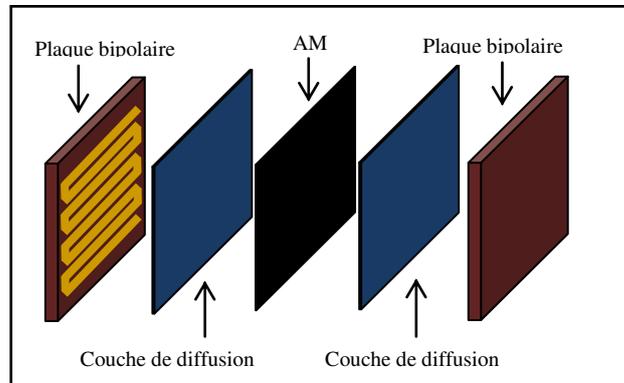


Figure II.4. Eléments technologiques d'une monocellule électrochimique (pile à combustible ou électrolyseur).

Une pile à combustible ou un électrolyseur de type PEM sont constitués d'un assemblage électrodes-membrane (cœur de la cellule) situé entre deux couches de diffusion et deux plaques bipolaires formant ainsi une sorte de "sandwich". Les matériaux de ces différents composants diffèrent selon le mode de fonctionnement de la cellule. En effet, les matériaux utilisés dans une pile à combustible ne sont pas forcément adaptés à l'électrolyse de l'eau et vice versa. Dans cette partie du chapitre, on aborde les différentes parties de la cellule chimique et ce pour un fonctionnement en pile et en électrolyseur.

II.2.1. Electrolyte

La membrane constitue le « cœur » de la cellule électrochimique de type PEM et assure la fonction d'électrolyte : elle est en effet constituée d'un polymère porteur de sites chargés électriquement (ionomères) et qui permettent le transport de protons H^+ . Elle est recouverte sur ses deux faces d'une fine couche de catalyseur formant ainsi l'AME (Assemblage Membrane-électrodes).

Bien qu'il y ait plusieurs types de piles à combustible et électrolyseurs d'eau (Tableau II.1 et Tableau II.2, respectivement), nous nous focaliserons dans notre étude sur les cellules de type PEM (Proton Exchange Membrane) qui est une technologie très prometteuse.

Dans les piles mises au point dans les années 1975 - 1980, l'électrolyte était liquide, ce qui entraînait, soit le noyage des électrodes si elles n'étaient pas assez hydrophobes, soit leur assèchement en cas de fuite [106]. L'avancée technologique décisive a été effectuée par la mise au point d'électrolytes solides polymères à la suite de nombreux travaux réalisés notamment au Los Alamos National Laboratory, aux Etats-Unis. C'est cela qui a permis de pouvoir mettre au point des piles à combustible à durée de vie plus importante [105] et dont la membrane échangeuse d'ions peut assurer le transport de charges ioniques.

Dans la technologie PEM, l'électrolyte est un type particulier de polymère conducteur ionique (ionomère). Il s'agit le plus souvent d'une membrane polymère perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements sulfonates SO_3^- qui jouent le rôle d'échangeurs de protons – d'où le nom de ces membranes polymères: PFSA, polyfluorinated sulfonic acid - [105] tel que schématisé sur la Figure II.5 pour l'exemple du Nafion. Cette membrane est "prise en sandwich" entre l'anode et la cathode.

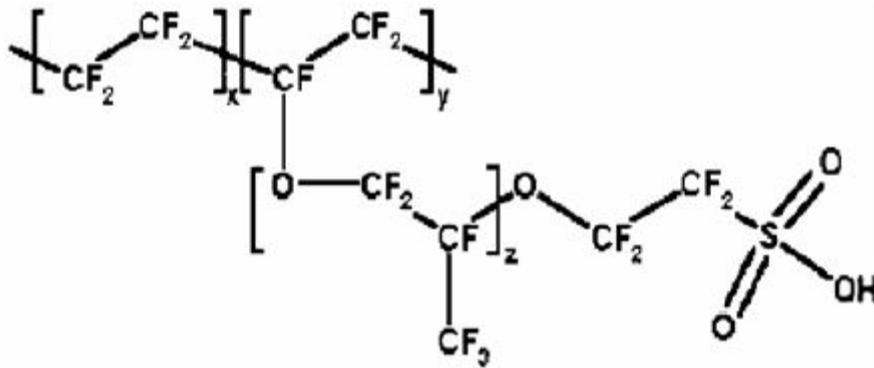


Figure.II.5. Structure de la membrane polymère Nafion® [105].

Un certain nombre de fabricants produisent ce type de membranes : Asahi Glass, Asahi Chemicals, Gore, Dow Chemicals. Mais le modèle qui fait référence et, actuellement, le plus employé, est celui fabriqué par la firme Du Pont et connu sous le nom de marque déposée, Nafion®. Les autres matériaux PFSA diffèrent du Nafion par la longueur de la chaîne latérale ainsi que par la distance entre deux de ces chaînes dans la chaîne principale. Très hygroscopique, la membrane doit toujours rester saturée en eau pour permettre le déplacement des ions H^+ associés aux groupements sulfonates. La membrane est en fait une substance stable et relativement solide due à la combinaison des caractéristiques physiques et chimiques des perfluorocarbones sulfonés. Ces membranes présentent une très importante stabilité chimique dans un environnement à la fois oxydant et réducteur. Elles sont très résistantes et elles peuvent fonctionner plusieurs milliers d'heures. L'épaisseur de cette membrane est habituellement d'environ $200\mu\text{m}$ dans les électrolyseurs [93,105]. Il y a un travail continu de recherche pour diminuer cette épaisseur qui, d'après les spécialistes, devrait pouvoir atteindre $100\mu\text{m}$. A titre de comparaison les membranes utilisées dans les piles à combustible sont nettement plus minces, souvent autour de $20\text{-}50\mu\text{m}$.

L'usage des membranes actuelles présente un certain nombre de difficultés techniques. Celles-ci sont, notamment, la limitation de température de fonctionnement et la gestion de leur humidité. La première difficulté concerne la température de fonctionnement. Les piles à combustibles et les cellules d'électrolyse d'eau à membranes de type Nafion® ne peuvent travailler qu'à une température maximale de 100°C [92]. En pratique, la température de fonctionnement est le plus souvent comprise entre 60 et 80°C . A des températures supérieures à ces niveaux, les membranes risquent de perdre leurs propriétés mécaniques.

La deuxième difficulté a trait aux problèmes de l'humidité nécessaire. Il est absolument nécessaire que la membrane soit constamment humide, la gestion de l'eau étant en effet un point clé de la membrane d'une cellule de type PEM. L'eau est un produit du fonctionnement de la pile et doit être évacuée à l'extérieur. Inversement, en électrolyse l'eau constitue le réactif, elle doit être répartie vers les sites catalytiques de façon homogène. Cela est nécessaire, comme on l'a déjà noté, pour permettre le déplacement des ions H^+ , faute de quoi la circulation de courant dans la cellule cesse. Par contre si la membrane devient trop sèche, elle devient beaucoup plus fragile et peut se rompre. Cette nécessité de contrôler l'humidité de la membrane sans que celle-ci ne devienne ni excessive ni insuffisante est une contrainte très forte [93].

II.2.2. La couche active

Souvent appelée couche d'activation, la couche active constitue la zone où se déroulent les réactions électrochimiques. Elle contient le catalyseur mis en forme dans une structure conductrice électronique et poreuse permettant l'accès des réactifs (H_2 , O_2 , eau,...) et l'évacuation des produits (H_2 , O_2 , eau,...). Pour assurer une conductivité protonique dans la couche active – puisque H^+ est impliqué dans les deux réactions d'une pile à membrane - la présence d'un ionomère de même nature que celui de la membrane est requise à proximité du site catalytique (Fig.II.6). Le choix du catalyseur dans la couche active dépend de plusieurs critères notamment la nature de la cellule (pile, électrolyseur,...) et donc des réactions mises en jeu.

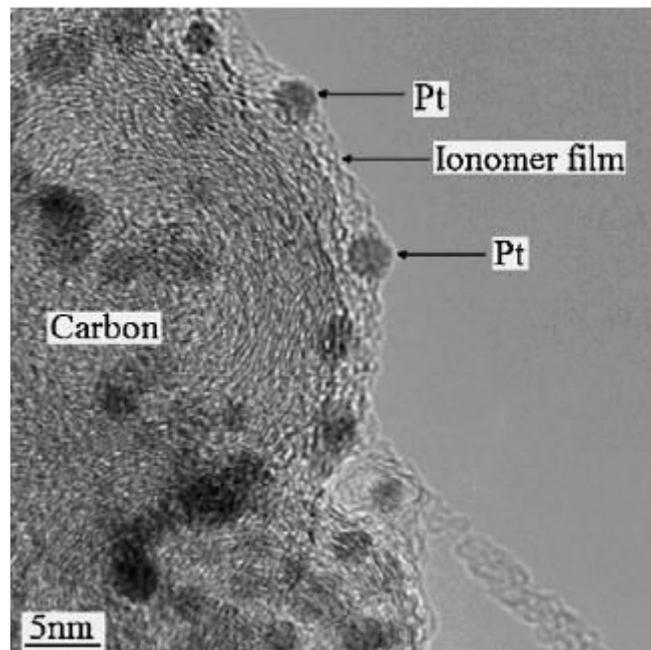


Figure II.6. Exemple d'une couche active d'une pile à combustible [107].

On distingue alors un fonctionnement en mode pile à combustible PEM et un fonctionnement en mode électrolyseur d'eau de même technologie.

II.2.2.1. Mode pile à combustible

Tel que mentionné dans le paragraphe (II.1.1), les réactions électrochimiques mises en jeu dans une pile à combustible sont l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode. Le catalyseur préférentiellement utilisé pour ces deux réactions reste toujours le platine [108]. En effet, il présente les meilleures propriétés catalytiques par rapport à d'autres métaux nobles (Pd, Rh,...). Dans le reste de ce chapitre, on présentera en détail les raisons pour lesquelles le platine est optimal pour certaines réactions électrochimiques (dégagement d'hydrogène et réduction de l'oxygène) ainsi que les cinétiques réactionnelles.

En revanche, le platine, comme tout métal noble, reste assez coûteux [108]. Deux solutions sont alors envisageables: l'optimisation de la quantité de platine employée (réduction en masse, division...) [109] et/ou la recherche d'autres catalyseurs alternatifs. La réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode est relativement plus rapide et moins consommatrice en énergie. La diminution du chargement en platine de l'anode s'avère efficace. La cathode, inversement, siège de la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène, est gourmande en énergie puisque la cinétique de la réduction beaucoup plus lente [110,111]. Les études menées dans de nombreux travaux portent sur des catalyseurs bi ou tri métalliques (alliages de platine avec du cobalt ou du ruthénium par exemple) [112-121] ou sur l'élaboration de substrat à base de carbone ou de fullerènes, pour améliorer l'activité du matériau catalytique et le rendre moins fragile à la corrosion ou au vieillissement. Outre ces problèmes liés au catalyseur, la corrosion du support catalytique est également étudiée : pour des potentiels de fonctionnement cathodiques trop élevés, c'est-à-dire à faible densité de courant, ce support en carbone peut s'oxyder en CO_2 ce qui conduit à des pertes en particules de catalyseurs non supportées, et donc à une perte globale d'activité catalytique indépendante de l'oxydation superficielle du platine.

Dans une pile à combustible de type PEM, l'épaisseur de la couche active est de l'ordre de $10\mu\text{m}$ [122]. La cathode est souvent de deux à quatre fois plus chargée en platine que l'anode, siège d'une réaction rapide et n'impliquant que de faibles surtensions, mais cette différence de chargement n'est pas systématique.

II.2.2.2. Mode électrolyseur d'eau

Un électrolyseur de l'eau de type PEM, à l'inverse d'une pile à combustible de même nature, est constitué d'une anode-siège d'une réaction de dégagement d'oxygène- et d'une cathode où se déroule la réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène gazeux [123]. Ces électrodes, séparées par l'électrolyte solide, constituent les zones actives de l'assemblage électrode-membrane-électrode. Elles doivent être conçues pour favoriser une répartition homogène de l'eau sur la surface active, permettre le dégagement de gaz produit avec des surtensions modérées – sans être endommagées localement par la brusque augmentation de la

pression lors de la formation d'une bulle de gaz - et favoriser l'évacuation des gaz produits depuis les sites des réactions.

De point de vue matériaux, les éléments de base de la plupart des compositions catalytiques utilisées en électrolyse de l'eau PEM sont les éléments appartenant à la famille du platine. Ces métaux sont connus par leur grande stabilité chimique dans un environnement acide fort ainsi que par leur pouvoir électro-catalytique pour les réactions mises en jeu. Le problème du coût élevé de tous ces matériaux est aussi crucial en électrolyseur qu'en pile.

Le platine est connu comme le meilleur catalyseur pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) à la cathode. L'iridium ou de ruthénium, sous forme métallique ou bien d'oxydes, et éventuellement associés au platine, sont des catalyseurs classiques et performants pour la réaction de dégagement anodique d'oxygène [123]. Une étude plus approfondie sur le comportement de ces catalyseurs vis-à-vis de ces réactions sera le centre d'intérêt du reste de ce chapitre.

II.2.3. Les couches de diffusion

Entourant les électrodes, les couches de diffusion, d'une épaisseur comprise entre 300 µm et un millimètre ont un triple rôle. Elles doivent tout d'abord permettre la distribution et la diffusion des réactifs depuis les plaques bipolaires jusqu'aux électrodes, ainsi que permettre le transfert des électrons de l'anode ou de la cathode vers les plaques bipolaires. Elles assurent enfin un rôle essentiel dans la gestion de l'eau en permettant à la fois qu'elle soit évacuée et qu'elle humidifie la membrane. Elles doivent donc être à la fois conductrices de courant et de structure poreuse. La porosité peut varier entre 40 et 80% selon leur nature et leur application. La nature poreuse de ces supports permet aux réactifs de diffuser, ce qui leur permet d'entrer plus efficacement en contact avec la surface entière de l'électrode puis de la membrane.

II.2.3.1. Mode pile à combustible

Des couches de diffusion sont généralement disposées sur les couches actives des deux électrodes. Elles servent à homogénéiser la distribution des gaz vers les couches actives et les sites catalytiques. Généralement les GDL sont composées de fibres de carbone imprégnées de PTFE pour les rendre hydrophobes (Fig.II.7) [124]. Une couche microporeuse (MPL) est souvent ajoutée entre la GDL et la couche active pour améliorer la diffusion des gaz des réactifs [125]. Les GDL idéales doivent avoir les propriétés suivantes [126]:

- Très bonne diffusion des gaz dans une épaisseur faible
- Diffusion et évacuation de l'eau sous forme liquide ou vapeur
- Conductivité électrique
- Conductivité thermique
- Résistance mécanique (due à l'architecture dent/canal des plaques bipolaires)
- Résistance à la corrosion et à l'oxydation chimique
- Evacuation de l'eau liquide

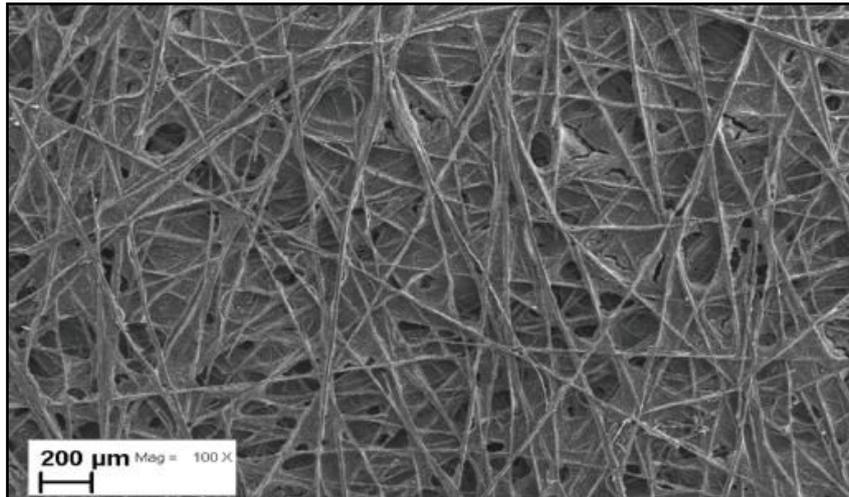


Figure II.7. Couche de diffusion au MEB-FEG. Les fibres de carbone recouvertes de PTFE forment un réseau macroporeux [126].

De ce fait, un compromis doit être trouvé entre le caractère hydrophobe et hydrophile des espaces poreux pour permettre une bonne évacuation de l'eau produite (afin d'éviter le noyage de l'AME) et également une bonne diffusion de la vapeur d'eau (pour éviter l'assèchement de la membrane et de l'ionomère imprégné). De plus, leur conductivité électrique doit être excellente. En effet tout le courant passe par la GDL; les pertes par effet Joule doivent être minimales. De nombreuses études portent sur l'optimisation des propriétés des GDL ainsi que leurs caractéristiques (perméabilité, conductivité, caractère hydrophobe ou hydrophile) [127,128]. En plus de celui des couches catalytiques et de la membrane, le rôle de la GDL est également très important dans une pile pour obtenir des puissances élevées.

II.2.3.2. Mode électrolyseur d'eau

Le diffuseur conventionnel de la pile à combustible ne peut pas être utilisé dans l'électrolyseur de l'eau. En effet, le carbone peut être corrodé à des potentiels élevés de l'anode, siège de la formation d'oxygène pendant l'opération de l'électrolyse de l'eau. De plus, un diffuseur hydrophile est de préférence utilisé afin de fournir de l'eau à l'électrode d'oxygène. Un matériau bien adapté pour cet usage est le titane fritté sous forme de plaques fortement poreuses (Ti fleece en anglais) d'une épaisseur de l'ordre du millimètre [129]. La granulométrie de la poudre initiale de titane permet d'adapter la porosité (Fig.II.8) de façon à optimiser les transports de flux et l'homogénéité de la distribution des lignes de courant à l'interface avec l'AME. Aux fortes densités de courant, un phénomène d'écran gazeux peut se former aux interfaces AME-diffuseur poreux lorsque la porosité n'est pas suffisamment élevée et que le gaz produit ne peut être évacué [129].

Le titane se passive rapidement et est stable chimiquement dans l'eau fortement désionisée. Cette passivation peut être gênante en surface pour le passage du courant et des traitements de surface peuvent s'avérer nécessaires pour maintenir de bonnes performances d'ensemble sur de longues durées (> 15000 heures).

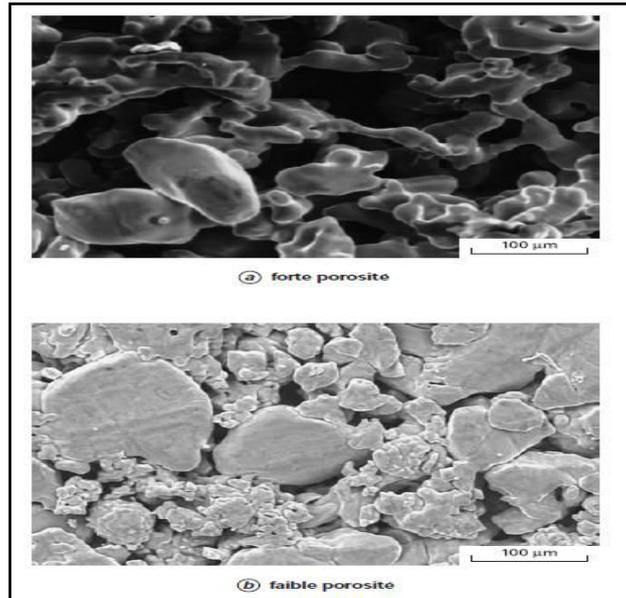


Figure II.8. Clichés MEB montrant la morphologie de deux diffuseurs en titane poreux [123].

II.2.4. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont pour fonction la collecte du courant, la distribution et la séparation des fluides à l'anode et à la cathode. Les matériaux des plaques bipolaires doivent donc posséder un niveau de conductivité électrique suffisant, une imperméabilité et une bonne inertie chimique vis-à-vis des fluides présents dans le cœur de la cellule électrochimique (eau, oxygène, hydrogène...) [130].

La géométrie des plaques bipolaires est très importante pour définir les performances d'une cellule électrochimique de technologie PEM. Une telle cellule fonctionne à des niveaux de pression et de température assez proches de l'ambiante, favorisant ainsi l'apparition d'écoulements diphasiques eau/gaz à l'intérieur des structures de distribution des réactifs aux électrodes. Ces distributeurs peuvent être constitués de canaux usinés dans les plaques bipolaires. Leur rôle est d'assurer une répartition homogène des gaz sur les électrodes, afin de garantir une utilisation optimale de leur surface active. Différentes géométries de canaux de circulation de fluides peuvent être définies (Fig.II.9).

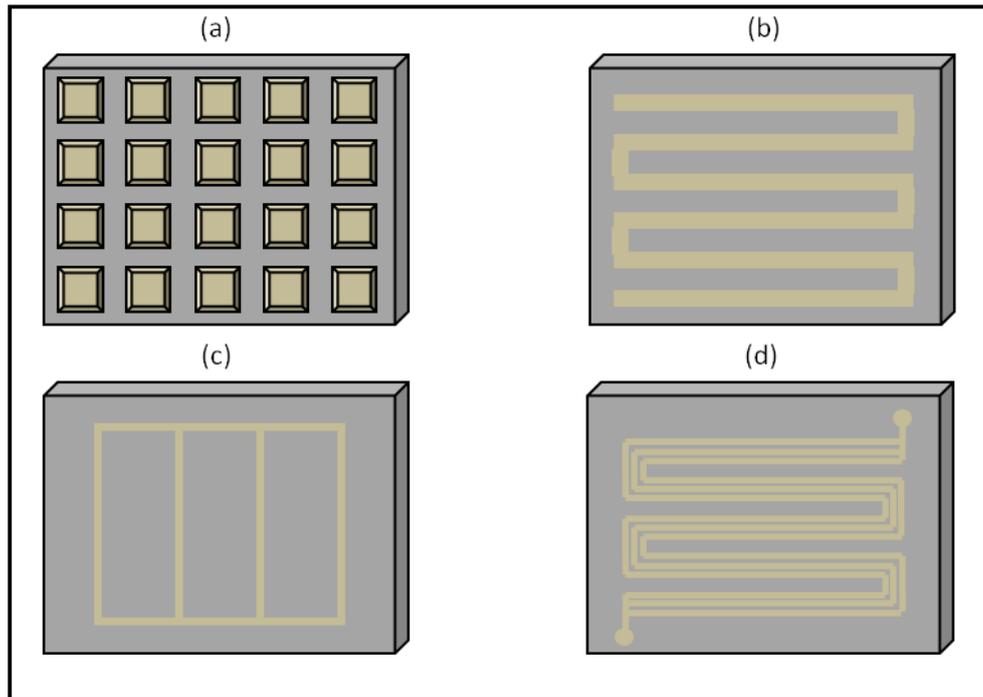


Figure II.9. Structure des canaux de distribution: (a) plot en carré, (b) serpentin, (c) cascade, (d) stratifiée avec serpentin multiple.

II.2.4.1. Mode pile à combustible

Le graphite est souvent utilisé pour des PàC de faibles puissances ou des prototypes [130]. Néanmoins ce matériau n'est pas envisageable pour respecter les objectifs de densités volumique et massique d'un stack et de coût de production adaptés à une industrialisation à grande échelle. Les plaques bipolaires peuvent donc être fabriquées en métal embouti (faible coût de production) ou à partir de matériaux composites. Les compacités massiques et volumiques sont améliorées, en particulier pour l'industrie automobile. Par contre, des problèmes de corrosion et de résistance de contact apparaissent pour les plaques bipolaires métalliques. Un dépôt protecteur doit généralement être réalisé sur la surface des plaques.

II.2.4.2. Mode électrolyseur d'eau

Comme pour les diffuseurs, les composants à base de carbone ne conviennent pas dans les plaques bipolaires de l'électrolyseur de l'eau (notamment l'anode) à cause des potentiels élevés à l'anode (jusqu'à 2 V/SHE) qui entraîneraient leur combustion électrochimique quasi instantanée en dioxyde de carbone. Le titane a donc été proposé par différents auteurs [126].

Par ailleurs, même si le titane est considéré comme un bon candidat pour la plaque bipolaire dans l'électrolyseur de l'eau de point de vue de la corrosion, sa conductivité électrique peut s'avérer insuffisante par rapport à celle offerte par d'autres matériaux, notamment en cas de passivation de sa surface. Toutefois, la plupart des cellules d'électrolyse de l'eau par technologie PEM, au moins à l'échelle du laboratoire comportent des plaques en titane.

II.3. Réactions mises en jeu et lois cinétiques

Dans cette partie, on aborde l'aspect cinétique de notre travail. La cellule électrochimique imaginée dans ce travail fonctionne en mode pile à combustible et en mode électrolyseur de l'eau. Cela implique une étude des réactions mises en jeu. La réaction du dégagement d'hydrogène (HER) en milieu acide est parmi les réactions les plus étudiées. Dans la littérature, on trouve suffisamment de données cinétiques qui seront ensuite utiles dans notre étude. Pour ce qui est de la réaction de dégagement d'oxygène : cette réaction sera impliquée pour le fonctionnement de la cellule en mode électrolyse de l'eau ou appauvrissement en oxygène (cellule mixte). Enfin, on aborde dans ce chapitre, la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine en milieu acide. Cette réaction clé dans ce travail régit les capacités d'appauvrissement en oxygène d'un flux d'air, ce qui constitue l'objectif de la thèse.

II.3.1. Réaction de dégagement d'hydrogène sur le platine en milieu acide

La réaction de dégagement d'hydrogène HER (Hydrogen Evolution Reaction) est l'une des réactions les plus largement étudiées en électrochimie parce que cette réaction intervient dans un certain nombre de réactions d'électrodéposition comme celle du zinc voire du nickel [131] mais aussi en raison de son importance dans la technologie des électrolyseurs pour la production de H_2 [123].

La nature du catalyseur joue un rôle décisif sur la cinétique et le mécanisme de cette réaction. De nombreux métaux ont été utilisés pour étudier la réaction HER comme par exemple Pd [132,133], Ni [134], Co [135], Ir [136] ou différents alliages comme Ni-S-Mn [137], Ni-Pt [134], Ni-Co [135].

Pour l'électrolyse de l'eau, le platine est connu comme étant le catalyseur le plus actif pour la réaction de dégagement d'hydrogène à la cathode [123], en particulier à cause du rôle important de l'hydrogène adsorbé sur la surface du catalyseur : pour la formation d'hydrogène, le proton se fixe sur le métal et accepte un électron pour former $M-H_{ads}$, alors que dans l'oxydation d'hydrogène, les interactions entre le métal et les atomes d'hydrogène sont suffisantes à rompre la molécule d'hydrogène en deux atomes, pour former l'intermédiaire $M-H_{ads}$.

En étudiant un grand nombre de métaux comme matériaux d'électrode, Parsons en 1958 [138] a pu établir la « variation en volcan » de la densité de courant d'échange de la réaction globale $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Cette densité peut varier de 10 ordres de grandeur, comme le montre la Figure II.10, avec l'enthalpie de la liaison de la liaison $M-H_{ads}$ à partir de dihydrogène. La position particulière du platine, possédant le courant d'échange le plus élevé peut s'expliquer par le fait qu'il présente une énergie d'adsorption M-H (entre le métal et l'hydrogène) intermédiaire, c'est-à-dire assez forte pour permettre la formation de l'intermédiaire, mais toutefois pas trop forte, afin de permettre les processus suivants conduisant à la formation de dihydrogène.

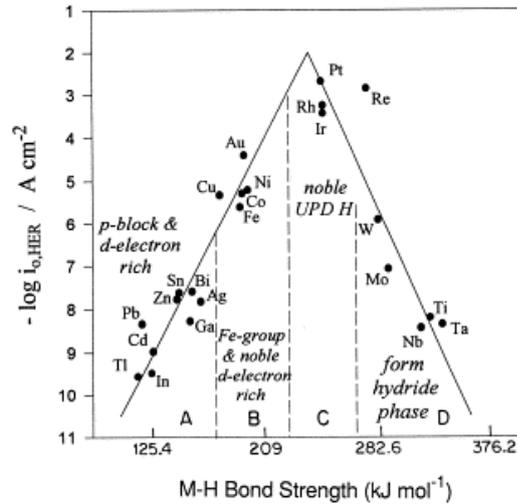


Figure II.10. Courbe « volcan » de l'énergie d'adsorption d'H sur différents métaux en fonction la densité de courant d'échange [138].

L'utilisation de nanoparticules de platine dispersées sur un support carboné permet une augmentation considérable de l'aire spécifique de l'électrode et donc des performances de la couche active par rapport à une surface de platine massif. (NB. Le support permet la stabilisation mécanique du catalyseur mais aussi la conduction électrique entre amenée de courant et site électrocatalytique, tout en pouvant parfois favoriser la réaction). Le platine présente une structure cubique face centrée, et plusieurs orientations cristallographiques peuvent être rencontrées : (100), (111), (121), etc. D'après Romanwski [139], la forme minimisant l'énergie de surface d'une structure cubique face centrée est le cubo-octaèdre, il s'agit d'un octaèdre tronqué par un cube comme le montre la Figure II.11.

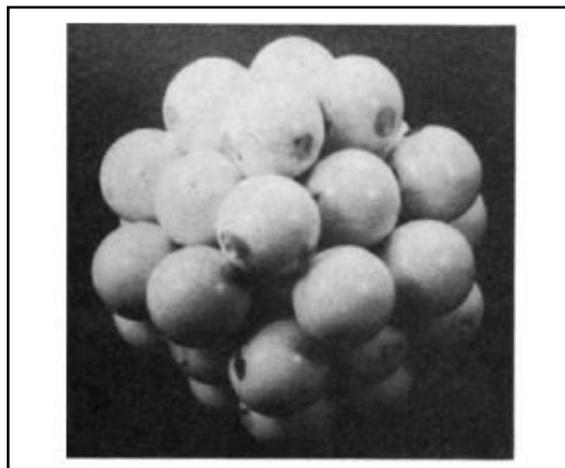


Figure II.11. Octaèdre tronqué par un cube pour une nanoparticule de platine [139].

Mécanisme réactionnel sur Pt

Les mécanismes généralement proposés pour la réaction HER se décomposent en deux étapes successives parmi les trois processus présentés en Fig.II.12:

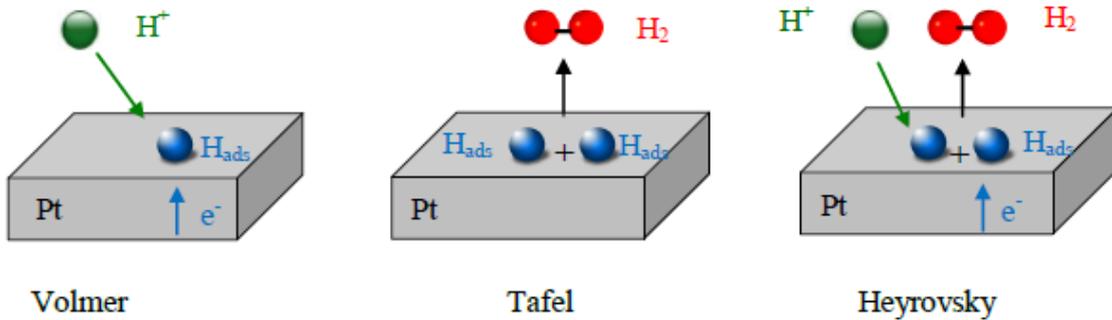
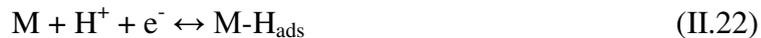


Figure II.12. Etapes élémentaires de la réaction de dégagement de l'hydrogène.

L'étape de Volmer est commune aux différents mécanismes de formation de dihydrogène et consiste en la réduction initiale de l'ion H^+ catalysée par le platine pour former un atome d'hydrogène adsorbé :



La seconde étape peut être soit l'étape d'Heyrovsky qui correspond à une seconde réduction mettant en jeu un atome d'hydrogène adsorbé avec la réduction d'un second proton provenant du milieu électrolytique :



soit l'étape de Tafel, c'est-à-dire la recombinaison de deux atomes d'hydrogène adsorbés selon la réaction suivante:



Le mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène HER sur Pt en milieu acide est dépendant de l'orientation cristallographique du platine. Le mécanisme Volmer-Tafel a été proposé pour l'orientation (110) du Pt [140,141] alors que le mécanisme Volmer-Heyrovsky est préféré pour l'orientation (100) [148]. Dans le cas d'une surface de platine polycristallin, comme c'est généralement le cas dans la pratique, que ce soit sous la forme d'une surface plane de platine plongée dans une solution ou bien de clusters de Pt dans l'électrode d'un électrolyseur de type PEM, ces deux mécanismes se déroulent simultanément. Comme l'expliquent Tavares et al. [142], la réaction de Heyrovski est prédominante à fortes surtensions (en valeur absolue), c'est-à-dire à densités de courant élevées, et la réaction de Tafel est la plus importante à faibles surtensions. Par ailleurs, il faut tenir compte dans le procédé global du dégagement d'hydrogène gazeux et de deux phénomènes supplémentaires :

- (i) la diffusion de l'hydrogène moléculaire depuis la surface de l'électrode vers le sein du milieu électrolytique. Ceci a pour effet d'induire un courant limite dans les

expressions de la densité de courant, comme proposé par Conway et al. [143] et plus récemment par Quaino et al. [144] ;

- (ii) la formation de gaz par croissance d'une bulle autour d'un nucleus : la cinétique de changement de phase n'est pas instantanée et la concentration de H_2 dissous au niveau de l'électrode peut largement excéder la solubilité.

Hydrogène adsorbé

Avant d'aborder les lois cinétiques, il convient de présenter quelques éléments sur l'hydrogène adsorbé : cette espèce constitue en effet le réactif intermédiaire et son interaction avec le catalyseur régit la cinétique du processus suivant. On distingue généralement deux types d'hydrogène adsorbé :

- l'hydrogène "underpotentially deposited" (H_{upd}) –qui se forme donc à des potentiels plus positifs que le potentiel d'équilibre (ou réversible) E_0 –
- l'hydrogène "overpotentially deposited" (H_{opd}) qui se produit au-delà du potentiel d'équilibre [145-148].

Sur la plupart des matériaux d'électrode, l'hydrogène upd ne possède pas une importance significative, en revanche, le platine –comme d'autres métaux tels que Pd, Rh ou Ir– permet une adsorption importante en deçà du potentiel E_0 .

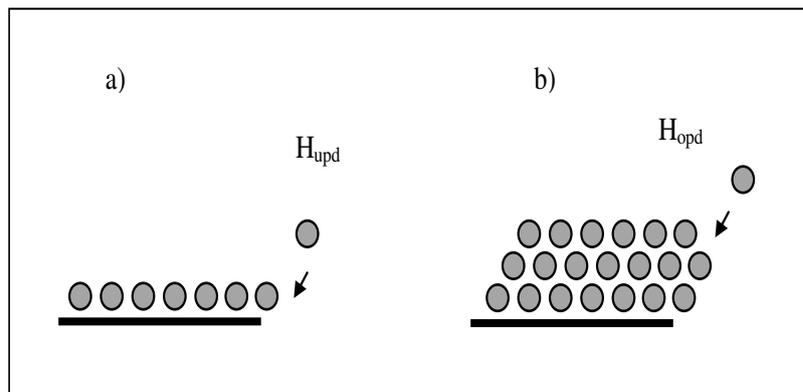


Figure II.13. Schéma de l'adsorption de H_{upd} et H_{opd} sur la surface métallique

Les conditions de formation de H_{upd} et H_{opd} sont différentes : on dit souvent que H_{upd} correspond à la formation d'une première monocouche sur la surface (Fig.II.13a), alors que H_{opd} peut être formé quand la surface est saturée en hydrogène, les sites d'adsorption de la monocouche étant remplis complètement (Fig.II.13b). Quoi qu'il en soit, dans la plupart des modèles cinétiques, l'équilibre d'adsorption de l'hydrogène sur les sites actifs est représenté par des isothermes de type Langmuir, ou Temkin ou encore Frumkin.

Dans tous les cas, au-delà du potentiel d'équilibre – c'est-à-dire avec une densité de courant appréciable, le taux de recouvrement total θ est la somme des taux d'hydrogène upd et opd :

$$\theta = \theta_{upd} + \theta_{opd} \quad (\text{II.24})$$

Contrairement à ce qui est pour l'hydrogène H_{opd} , la cinétique et l'état de l'adsorption de H_{upd} sont fortement dépendants de l'orientation cristalline de la surface [143,149]. Pour le platine polycristallin, il y a trois états distincts pour H_{upd} adsorbés correspondant aux trois orientations cristallines principales de Pt et le processus de H_{upd} sur Pt en milieu acide peut être représenté par :



où H_θ représente l'état de l'hydrogène adsorbé pour un taux de recouvrement θ et $\text{Pt}(hkl)$ est le platine d'orientation (hkl).

La réaction de formation de H_{opd} est généralement supposée indépendante de l'orientation cristallographique de la surface de Pt [149,150]. La description de cette adsorption est relativement complexe : en fait la plupart des auteurs (Conway et al. [143], Conway and Bai [151], Barber et al. [152]) s'accordent à dire que l'hydrogène H_{opd} s'adsorbe sur d'autres sites catalytiques que H_{upd} ou alors peut être fixé par formation d'un nouveau réseau cristallin Pt-H : si les mêmes nucléi peuvent être concernés, cette réaction se produit avec une modification de l'écrantage électronique et de la coordination sur la structure cristalline du platine en surface.

Lois cinétiques

Il s'agit ici de regrouper les données existantes sur cette réaction électrochimique menée sur des surfaces planes de platine en milieu acide ou basique, comme on faisait depuis les années 80 principalement, ou bien dans des électrolyseurs de technologie PEM pour lesquels le catalyseur est sous la forme de clusters nanométriques.

Sur des surfaces planes de platine, les équipes d'électrochimie fondamentales telles que celle de Conway ont étudié avec attention le rôle de la face cristalline exposée (100), ou bien (111) etc. alors que pour des applications telles que les microélectrodes étudiées par Tavares et al. (2001) [142] ou une électrode à disque tournant par Quaino et al. (2007) [144], on a affaire à du platine polycristallin.

En fait, l'hydrogène est formé par la réaction (II.22) puis par l'une des réactions (II.23) ou bien par les deux. La première réaction conduisant à la formation de $M-H_{ads}$ est généralement rapide et les processus (II.23) sont au contraire plus lents, et ils contrôlent donc la vitesse globale de transformation de protons H^+ (ou de molécules d'eau) en dihydrogène.

Rappelons que la première étape est celle de Volmer:



Selon le formalisme de Conway, la vitesse de cette étape s'écrit:

$$v_1 = k_1 [H^+] (1 - \theta_H) \exp(\alpha f \eta) - k_{-1} \theta_H \exp((\alpha - 1) f \eta) \quad (\text{II.26})$$

où k_1 et k_{-1} sont les constantes de vitesse, θ est le taux de recouvrement en hydrogène absorbé, α est le coefficient de symétrie, η est la différence de potentiels et f est définie par : $f=F/(RT)$.

En supposant l'équilibre atteint pour cette réaction, on obtient l'expression du taux de recouvrement suivante:

$$\frac{\theta_H}{1-\theta_H} = K_1 [H^+] \exp(-f\eta) \quad (II.27)$$

avec $K_1=k_1/k_{-1}$

Tavares et al. [142] ont étudié la HER sur microélectrode de Pt en milieu sulfurique 0,5M et observé une divergence entre les résultats de la représentation de Conway et Bai avec ses résultats expérimentaux, cette différence étant attribuée à la variation d'énergie libre d'adsorption avec le taux de recouvrement θ selon la loi de Temkin. Cette loi est généralement admise pour du Pt polycristallin alors que le formalisme de Frumkin est mieux adapté à des formes monocristallines telles que Pt(100). Ainsi, en tenant compte de cette variation, exprimée par le paramètre adimensionnel de répulsion g , l'équation d'équilibre (II.27) devient:

$$\frac{\theta_H}{1-\theta_H} = K_1 [H^+] \exp(-f\eta) \exp(g\theta) \quad (II.28)$$

La résolution numérique de cette équation permet de calculer le taux de recouvrement θ à une surtension donnée, comme le montre la Figure II.14 ci-dessous établie à partir des valeurs numériques des paramètres K_1 et g données par les auteurs [142].

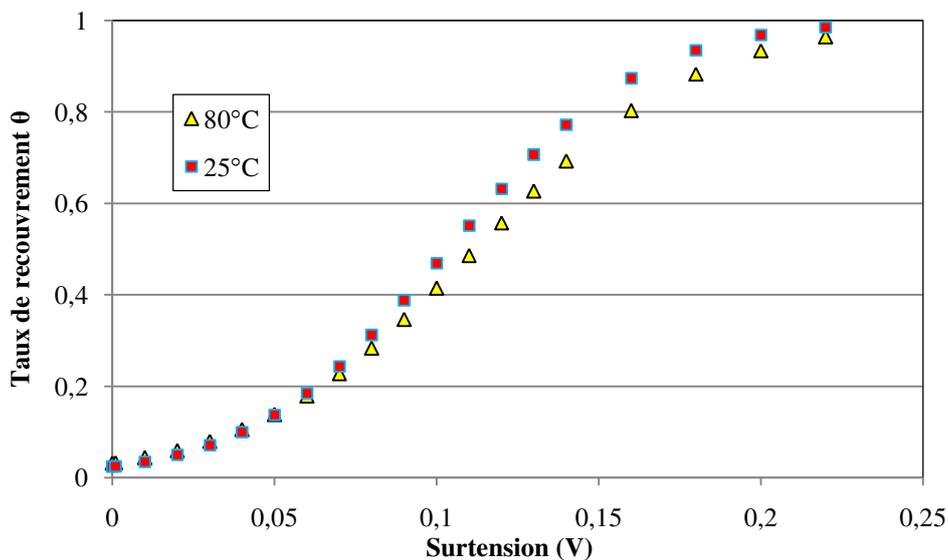


Figure II.14. Taux de recouvrement en hydrogène en fonction de la surtension calculée selon le modèle de Tavares à 25°C et 80°C.

Le taux de recouvrement varie de 0,03 à 0,97 quand la surtension passe de 0 à 0,22V.

A partir du taux de recouvrement, il est aisé de calculer la densité de courant. Ces auteurs expriment la densité de courant en fonction de la surtension en supposant que le mécanisme de Volmer-Heyrovski est prédominant (fortes surtensions et densités de courant) par :

$$i = 2F[H^+]k_2\theta \exp(\beta_2 f\eta) \exp(\beta_2 g\theta) \quad (\text{II.29})$$

Avec β_2 coefficient de symétrie et k_2 constante de vitesse de l'étape Volmer-Heyrovski.

Conway et Bai [151] ont établi la relation entre densité de courant et potentiel d'électrode de platine. Comme ils l'expliquent dans leur article, le courant mesuré i doit être corrigé par la relation suivante :

$$i_{\text{cor}} = \frac{i}{1 - \exp(-2f\eta)} \quad (\text{II.30})$$

pour tenir compte de la réaction inverse (désorption de $M-H_{\text{ads}}$ en protons H^+). Quaino et al. (2007) [144] ont également étudié le dégagement d'hydrogène sur une microélectrode de platine en milieu acide, la température était de 30°C. Le relevé de points de la courbe courant-surtension a été fait à partir de leur article pour des densités de courant jusqu'à 1 A cm⁻². Les trois variations obtenues sont reportées en Figure II.15, en comparaison avec des lois de type Tafel avec des pentes de 40 et 60 mV/décade, à titre informatif. En fait, si on examine les deux réactions en parallèle (II.23.a) et (II.23.b), selon la densité de courant : à faible densité de courant, la réaction de Tafel, impliquant le transfert rapide de deux électrons correspond à une pente de 30mV/décade ; à plus forte densité de courant, la pente atteinte 60mV/décade. D'autre part pour des densités de courant encore plus élevées - lorsque la réduction est contrôlée par la réaction de Heyrovski - avec un seul électron impliqué dans l'étape limitante et en supposant un coefficient α de 0,5, la pente de Tafel à température ambiante est de l'ordre de 120 mV/décade.

La figure ci-dessous (Fig.II.15) montre que la pente de Tafel augmente avec la densité de courant, ce qui est exprimé plus ou moins directement dans la littérature. Selon le formalisme adapté par Tavares, la pente « moyenne » entre 0,01 et 0,5 A cm⁻² serait de l'ordre de grandeur de 60mV/décade, alors que les résultats de Quaino [144] et de Conway [143] seraient davantage en accord avec une pente globale de 40 mV/décade. Dans tous les cas, la pente est donc nettement supérieure à la pente correspondant au mécanisme de Volmer-Tafel, comme on le considère souvent pour l'oxydation d'hydrogène dans les piles à combustible. Par ailleurs, à des températures plus élevées, la pente de Tafel n'est pas fondamentalement changée, mais de manière prévisible, les surtensions sont plus faibles de par l'accélération des processus réactionnels. On peut donc conclure que 40 et 60mV/décade constituent les limites d'un domaine plausible de la pente de Tafel pour le dégagement d'hydrogène pour des densités de courant faibles ou moyennes (< 0,2 A cm⁻²).

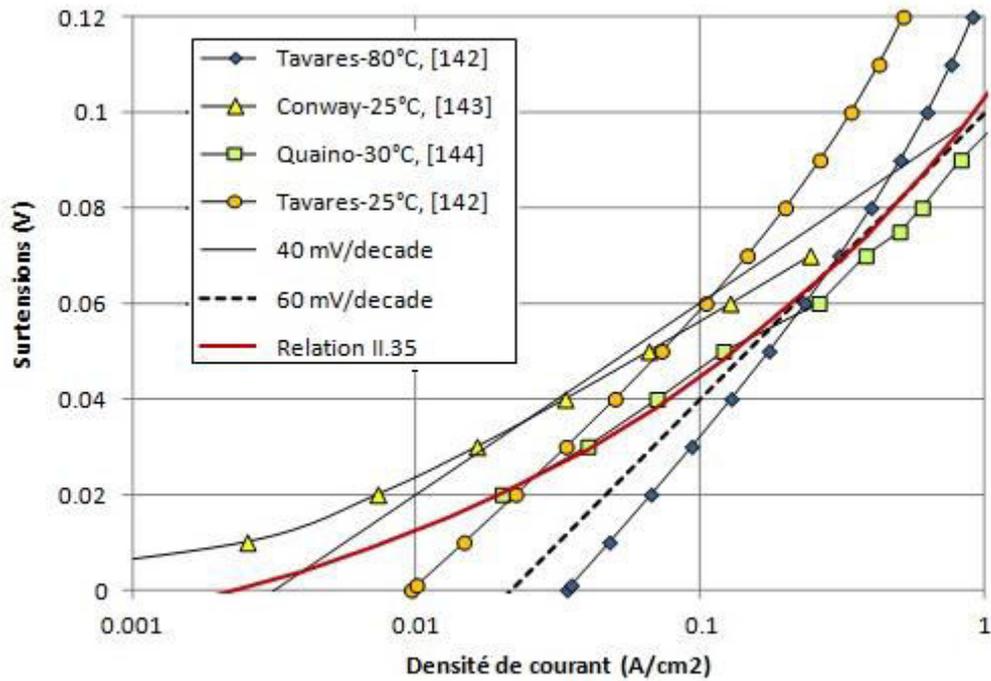


Figure II.15. Surtensions de dégagement d'hydrogène en fonction de la densité de courant: comparaison de différents modèles et résultats de la littérature (Pt massif en solution sulfurique).

Les variations du modèle de Tavares calculées à 25 et 80°C ont conduit aux lois numériques suivantes (η est en Volt, i en $A\ cm^{-2}$) [142]:

$$\eta_{fitting}(25^{\circ}C) = 0,075 + 0,038 \log(i) + 0,10 * i^{0,8} \quad (II.31.a)$$

$$\eta_{fitting}(80^{\circ}C) = 0,06 + 0,040 \log(i) + 0,065 * i^{0,8} \quad (II.31.b)$$

La courbe voltammétrique de Conway peut également être ajustée numériquement jusqu'à $0,1A/cm^2$ selon :

$$\eta_{fitting} = -0,0403 + 0,1329 * i^{0,149} \quad (II.32)$$

Et ceux de Quaino et al. par la loi numérique :

$$\eta_{fitting} = -0,0359 + 0,130 * i^{0,210} \quad (II.33)$$

Enfin, pour les pentes de 40 mV ou de 60 mV par décade, valeurs prises de manière arbitraire, la surtension sera exprimée selon :

$$\eta_{fitting} = a + 0,040 \log(i) \quad (II.34)$$

$$\eta_{fitting} = a' + 0,060 \log(i) \quad (II.34')$$

où a et a' sont des constantes en Volt. Ces lois n'ont aucune justification physique mais seront utilisées dans le chapitre IV pour estimer les résistances de transfert de charge de dégagement d'hydrogène en fonction de la densité de courant et de la source bibliographique.

En revanche, pour les électrolyseurs de technologie PEM, nous ne disposons que de peu de données fiables. La densité de courant d'échange exprimée par unité de surface géométrique est nettement supérieure à celle sur une plaque plane à cause de l'important rapport entre les surfaces active et géométrique. Biaku et al. [153] dans leur étude de stack d'électrolyseur ont supposé un coefficient de transfert de charge de 0,5 (pour deux électrons), ce qui correspondrait à 59 mV/décade à 25°C et une densité de courant d'échange comprise entre 0,2 et 0,4 A.cm⁻². Dominguez-Crespo et al. [134] ont mesuré des valeurs de pente de Tafel de l'ordre de 92mV/décade sur leurs nanoparticules et 80 mV/décade sur un catalyseur de Pt commercial.

A partir des différentes relations publiés ou bien déduites des résultats de la littérature, nous proposons la loi numérique suivante pour la surtension de dégagement d'hydrogène, pour des densités de courant inférieures ou égales à 1 A cm⁻² :

$$\eta_{fitting} = -0,027 + 0,13 * i^{0,26} \quad (\text{II.35})$$

Cette loi, dessinée en rouge en Figure II.15 permet de faire une synthèse numérique des différentes lois données plus haut.

II.3.2. Réaction de dégagement d'oxygène

En dehors de l'intérêt théorique que représente l'étude de la réaction électrochimique de dégagement d'oxygène, l'optimisation des matériaux en vue d'augmenter sa cinétique intéresse de nombreuses branches du Génie Electrochimique notamment l'électrolyse de l'eau en milieu aqueux. De nombreux travaux [154-156] ont été consacrés ces dernières années à l'étude des mécanismes réactionnels de dégagement d'oxygène sur des métaux précieux tels que l'argent, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'iridium et leurs alliages, afin de réduire notablement la surtension à l'électrode à oxygène.

La réaction anodique de dégagement d'oxygène est une réaction électrochimique très complexe malgré la simplicité de la stœchiométrie globale en milieu acide.



La complexité de la réaction provient de la multiplicité des étapes de transfert électronique. En effet, une réaction électrochimique globale, faisant intervenir un échange de plusieurs électrons, se déroule toujours en étapes successives de transfert mono-électronique auxquelles s'ajoutent des étapes d'adsorption/désorption d'espèces intermédiaires à la surface du catalyseur. Chacune de ces étapes possède sa propre vitesse; la vitesse globale du processus réactionnel est contrôlée par l'étape dont la cinétique est la plus lente. Le mécanisme de dégagement d'oxygène sur une électrode comprend également des étapes intermédiaires d'adsorption d'espèces à la surface du matériau d'électrode.

Les principaux matériaux utilisés dans les électrodes à oxygène sont les métaux nobles (Au, Ag) et les platinoïdes (Ru, Pt, Ir, Rh, Pd) qui sont considérés comme d'excellents catalyseurs hormis leur coût très élevé. Le classement occupé par ces divers métaux nobles est le suivant en termes de performances catalytiques : Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Au [155]. Les paramètres cinétiques de certains métaux et de leurs alliages sont donnés dans le Tableau II.3:

Tableau II.3. Paramètres cinétiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène en milieu acide à 80°C [155].

<i>Matériau</i>	$\log_{10}(i_0/A.cm^{-2})$	$b_a/mV.dec^{-1}$	η_a/mV ($i_a=20mA.cm^{-2}$)
<i>Ru</i>	-8.3	41	280
<i>Ir-Ru</i>	-7.0	74	400
<i>RuO₂-TiO₂</i>	-7.9	66	410
<i>Ir</i>	-6.8	85	430
<i>Pt-Ir</i>	-4.8	210	650
<i>Pt-Ru</i>	-7.7	120	710
<i>Pt</i>	-10.9	90	840

Il ressort de l'examen du Tableau II.4 que le platine présente la surtension anodique la plus élevée. Ce catalyseur, connu comme étant le catalyseur clé de la réaction de réduction de l'oxygène, n'est pas parfaitement adapté à la réaction OER. En effet, le platine s'oxyde et se corrode au-delà de 0,95 V/NHE, et relativement rapidement au-delà de 1,5 V: potentiel assez vite atteint en milieu acide puisqu'il ne s'agit pas d'une réaction particulièrement rapide [157].

En revanche, Ir et Ru sont considérés comme étant les catalyseurs les plus appropriés pour cette réaction. Que ce soit sous forme métallique ou bien oxyde, ces métaux sont les plus performants pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieu acide. RuO₂ est légèrement déficitaire en oxygène alors qu'un léger excès d'oxygène est présent dans IrO₂. Les deux oxydes sont relativement conducteurs électroniques, surtout RuO₂, mais leur comportement électrique peut s'apparenter davantage à celui de semi-conducteurs (certes à faible gap). La stabilité de ces métaux et de leurs oxydes peut être classifiée comme suit [139]:

Stabilité IrO₂> Ir > RuO₂> Ru

En revanche les capacités catalytiques de l'iridium sont relativement modestes en comparaison de celles du ruthénium qui est souvent considéré comme un « booster » de réaction. Ainsi, on peut proposer le classement suivant :

Catalyse RuO₂> Ru > IrO₂, Ir

Mécanismes réactionnels

Il est possible de trouver dans la littérature de nombreux mécanismes pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieu acide et en particulier sur les métaux nobles.

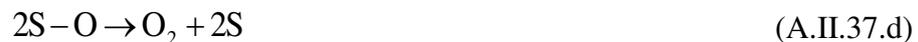
Le dégagement de l'oxygène sur le platine a reçu par le passé un intérêt particulier. Laitinen [158] préconise deux mécanismes de dégagement d'oxygène. De leur côté, Bockris [159] et Krasilshchikov [160] ont envisagé d'autres mécanismes en milieu acide dont on aborde les différentes étapes en discutant le rôle de l'étape limitante sur la détermination des différents paramètres cinétiques notamment les pentes de Tafel.

La première étape est commune pour tous les mécanismes:



Où S désigne le site où a lieu la réaction. Pour les autres étapes, on peut envisager trois scénarios (A, B et C).

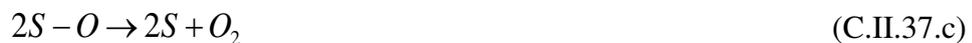
A. Krasilshchikov [160]



B. Bockris [159]



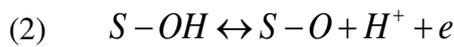
C. Bockris [159]



Le dernier mécanisme proposé par Bockris est le mécanisme généralement adopté pour la réaction de dégagement d'oxygène [161, 162]. Pour chaque étape, on définit les constantes de vitesses directe k_i et inverse k_{-i} ainsi que la constante d'équilibre K_i . Ainsi, si on considère les réactions (37.a), (C.II.37.b) et (C.II.37.c), les vitesses des réactions peuvent s'écrire selon :

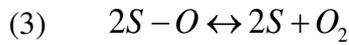


$$v_1 = k_1[H_2O](1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) - k_{-1}[H^+] \theta_1 \exp\left[\frac{(\alpha_1 - 1)F}{RT} \eta\right]$$



$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$v_2 = k_2 \theta_1 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) - k_{-2} [H^+] \theta_2 \exp\left[\frac{(\alpha_2 - 1)F}{RT} \eta\right]$$



$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

$$v_3 = k_3 \theta_2 - k_{-3} (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

si θ_1 et θ_2 sont les taux de recouvrement de S-OH et de S-O, respectivement.

Discussion: Etapes limitantes et pentes de Tafel

On fait ici l'hypothèse qu'il existe une étape dont la vitesse est déterminante (étape la plus lente). Toutes les autres étapes, précédant et suivant l'étape déterminante, se produisent dans des conditions très proches de l'équilibre. Cette hypothèse permet d'évaluer la pente de Tafel et le taux de recouvrement de l'électrode θ pour le mécanisme adopté soit de Bockris (C.II.37). Ecrivons d'abord la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode (anode dans ce cas). Cette relation est donnée par l'équation classique de Butler-Volmer:

$$i = i_{\text{eq}} \left\{ \exp\left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E_0)\right] - \exp\left[-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} (E - E_0)\right] \right\} \quad (\text{II.38})$$

Dans la réaction globale intervient un transfert de quatre électrons par molécule de dioxygène. Puisque la dernière réaction ne fait pas intervenir directement d'électrons, la densité de courant ne dépend que des vitesses v_1 et v_2 , selon la loi de Faraday :

$$i = 2F(v_1 + v_2) \quad (\text{II.39})$$

Premier cas: la première étape est limitante

Dans ce cas, on peut penser que le taux de recouvrement est très petit ($\theta_1 \ll 1$, $\theta_2 \ll 1$). L'intermédiaire formé dans cette étape est consommé rapidement par l'étape suivante.

$$i \approx 2k_1 F [H_2O] \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II.40})$$

La pente de droite de Tafel anodique peut être évaluée : si l'on assigne à α_1 la valeur de 0,5:

$$b_a = \frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |i|} = 2 \frac{RT \ln 10}{F} \text{ soit } 120 \text{ mV/dec à } 298\text{K.}$$

Cette situation est souvent rencontrée à densités de courant élevées ($> 0,1 \text{ A cm}^{-2}$).

Deuxième cas: la deuxième étape est limitante

La première étape est considérée en quasi-équilibre et les taux de recouvrement obéissent alors à l'égalité suivante:

$$k_1[\text{H}_2\text{O}](1-\theta_1-\theta_2)\exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT}\eta\right) = k_{-1}[\text{H}^+]\theta_1 \exp\left[-\frac{(1-\alpha_1)F}{RT}\eta\right] \quad (\text{II.41})$$

On en déduit:

$$\frac{\theta_1}{1-\theta_1-\theta_2} = \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1}[\text{H}^+]}\exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right) = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}\text{K}_1 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right) \quad (\text{II.42})$$

Pour l'étape déterminante et en négligeant la réaction inverse, on écrit:

$$i \approx 2Fk_2\theta_1 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT}\eta\right) \quad (\text{II.43})$$

En introduisant l'expression du taux de recouvrement θ_1 donnée par la relation (II.42) on obtient:

$$i = 2Fk_2\text{K}_1(1-\theta_1-\theta_2)\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}\exp\left[\frac{(1+\alpha_2)F}{RT}\eta\right] \quad (\text{II.44})$$

Deux cas limites peuvent être envisagés selon le taux de recouvrement.

- $\theta_1 \ll 1, \theta_2 \ll 1$ l'équation (II.44) donne:

$$i = 2Fk_2\text{K}_1\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}\exp\left[\frac{(1+\alpha_2)F}{RT}\eta\right] \quad (\text{II.45})$$

La pente de Tafel anodique est pour $\alpha_2=0,5$:

$$b_a = \frac{\partial \eta}{\partial \log_{10}|i|} = \frac{2RT \ln 10}{3F} \text{ soit environ } 40 \text{ mV/dec à } 298\text{K.}$$

- $\theta = 1$, c'est-à-dire pour des surtensions élevées

$$i = 2Fk_2\text{K} \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}\eta\right] \quad (\text{II.45}')$$

En supposant une valeur de α égale à 0,5, on peut estimer la pente de Tafel anodique ;

$$b_a = \frac{\partial \eta}{\partial \log_{10}|i|} = \frac{2RT \ln 10}{F} \text{ soit environ } 120 \text{ mV/dec à } 298\text{K.}$$

Ce résultat ressemble à celui obtenu pour le cas où la première étape est déterminante, mais en diffère pour un taux de recouvrement élevé, alors que l'équation relative au premier cas correspond à un taux de recouvrement très faible.

De manière générale, lorsque le deuxième échange électronique contrôle la vitesse globale du dégagement d'oxygène, généralement pour de faibles densités de courant, la pente de Tafel est de 40 mV/décade, ce qui est également souvent observé avec RuO₂ et IrO₂.

Troisième cas: la troisième étape est limitante

Dans ce cas on peut considérer que les deux premières étapes sont en quasi-équilibre et on a ainsi les relations suivantes:

$$k_1(1 - \theta_1 - \theta_2)[H_2O] \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) = k_{-1}\theta_1[H^+] \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right] \quad (\text{II.46})$$

$$k_2\theta_1 \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) = k_{-2}\theta_2[H^+] \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right] \quad (\text{II.47})$$

dans lesquelles θ_1 et θ_2 désignent respectivement les taux de recouvrement des espèces intermédiaires S-OH et S-O.

$$\frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right) = K_1 \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II.48})$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{k_2}{k_{-2}[H^+]} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right) = \frac{K_2}{[H^+]} \exp\left(\frac{F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II.49})$$

ce qui permet d'écrire le taux de recouvrement θ_2 sous la forme :

$$\theta_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} (1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II.50})$$

Pour cette étape, considérée comme déterminante, la densité de courant anodique s'écrit alors :

$$i = 2Fk_3\theta_2^2 = \frac{2Fk_3K_1^2K_2^2}{[H^+]^4} (1 - \theta_1 - \theta_2)^2 \exp\left(\frac{4F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II.51})$$

La pente de la droite de Tafel anodique obtenue est :

$$b_a = \frac{\partial \eta}{\partial \log_{10}|i|} = \frac{RT \ln 10}{4F} \text{ soit } 15 \text{ mV/dec à } 298\text{K.}$$

Ces valeurs de pente de Tafel, égales à 120, 40 et 15 mV/décade ont été confirmées par Slavcheva et al. [162], que ce soit pour l'IrO₂ pur ou préparé par décomposition thermique.

Hu et al. [155], observant une pente de Tafel de 60 mV/décade à faible densité de courant sur une surface d'oxydes mixtes d'iridium et de tantale, IrO₂-Ta₂O₅, ont supposé l'existence d'un composé adsorbé intermédiaire S-OH^{*ads} qui se transforme en S-OH^{ads} sans échange

électronique. La modélisation de la cinétique, comme décrit par Hu et al. [155], est conduite de manière analogue à celle du dégagement d'hydrogène, en tenant compte des trois espèces adsorbées et de leurs taux de recouvrement θ_i . Le modèle permet de rendre compte de deux possibles régimes limitants, de manière dérivée du modèle classique décrit par Tarasevich :

- (i) Pour de faibles potentiels (à faibles densités de courant), le dégagement d'oxygène est contrôlé par la réaction chimique de la première espèce adsorbée $S-OH^{*ads}$ en la deuxième $S-OH^{ads}$, avec une pente de Tafel de 59 mV/décade à 25°C.
- (ii) A des potentiels plus élevés, la formation de l'espèce $S-OH^{*ads}$ est la plus lente, comme pour le mécanisme (1)-(3) décrit plus haut, et les auteurs ont estimé à partir des courbes intensité-potential un coefficient de transfert de charge égal à 0,473 pour les deux échanges électroniques (soit une pente théorique de Tafel de 125 mV/décade à 25°C).

Pour conclure, la plupart des travaux de la littérature font état de deux zones de Tafel, avec une pente comprise entre 40 et 70 mV/décade pour de faibles densités de courant, et une autre au moins égale à 120 mV/décade à fortes densités de courant [138].

Paramètres cinétiques pour des oxydes de métaux nobles

Pour l'oxyde de ruthénium RuO_2 , la cinétique de dégagement d'oxygène est relativement rapide. D'après Lodi et al. [163], en milieu acide, la cinétique de cette réaction suit le mécanisme II de Bockris. La deuxième étape détermine la cinétique de la réaction et elle est caractérisée par une pente de Tafel de 120 mV/dec pour des densités de courants anodiques élevées. Néanmoins, le tracé de la droite de Tafel présente une rupture de pente qui sépare les domaines de faibles densités de courant pour laquelle la pente est de 40 mV/dec. Ce changement brusque dans l'allure des droites de Tafel anodiques est causé par la modification du mécanisme de corrosion de RuO_2 . En effet, d'après les données thermodynamiques sur les équilibres redox rassemblées par Pourbaix, cette rupture de pente correspond à l'oxydation du ruthénium (IV) en ruthénium (VIII) donnant le composé volatil RuO_4 . Par conséquent, malgré ses excellentes performances catalytiques pour le dégagement d'oxygène, RuO_2 reste moins stable devant l'iridium.

Selon Gottesfeld et Srinivasan [164], en milieu aqueux acide, le dioxyde d'iridium suit le mécanisme réactionnel proposé par Krasilshikov dans lequel l'étape (A.II.37.c) est l'étape déterminante, ce qui correspond à une pente de Tafel anodique de 60 mV/dec. Au contraire, Ferrer and Victori [165,166] montrent dans leur étude de la réaction de dégagement d'oxygène sur le dioxyde d'iridium que le mécanisme C proposé par Bockris, est celui le plus adapté pour les faibles surtensions anodiques. Un changement dans le comportement du mécanisme réactionnel est observé pour les surtensions les plus élevées.

A l'inverse de RuO_2 , l'excellente stabilité chimique de l' IrO_2 est un avantage qui permet d'envisager son utilisation comme catalyseur pour les anodes à dégagement d'oxygène en milieu acide.

De manière schématique, métaux et oxydes diffèrent dans leur composition et leur structure, ce qui peut modifier le mécanisme réactionnel de dégagement d'oxygène. La plupart des surfaces métalliques en milieux acides ou basiques et portés à des potentiels assez positifs ont

tendance à se recouvrir d'atomes d'oxygène, non par adsorption mais par oxydation, au moins en surface : selon le métal considéré, la couche d'oxyde formée sera plus ou moins épaisse et plus ou moins stable (c'est-à-dire protectrice) dans le temps. Puisque le film d'oxyde formé a le plus souvent une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres, le comportement global, macroscopique, du matériau n'est plus celui du métal originel, sans être toutefois celui de l'oxyde « complet » qui est le plus souvent produit par la méthode de Adams ou bien la technique colloïdale, avec recuit (annealing), comme décrit par Rasten et al [167]) ou sans recuit. La présence de la couche d'oxyde superficielle sur le métal ou le bimétallique peut modifier le comportement électrique qui s'apparente en partie à celui d'un semi-conducteur (Mott-Schottky).

Tension de cellule dans un électrolyseur d'eau

Contrairement au cas du dégagement d'hydrogène, la littérature relative aux cellules de type PEM ne présente que rarement des courbes intensité-potential relatives au dégagement d'oxygène mais le plus souvent la tension de la cellule dans laquelle est mise en œuvre l'électrolyse de l'eau. Les travaux décrits précédemment, en dépit de leur caractère à la fois pionniers et fondamentaux ne peuvent être utilisés directement, ne serait-ce que parce que le catalyseur utilisé dans ce travail à l'anode n'est pas du platine massif mais un bimétallique Pt-Ir dispersé, nous avons préféré reporté les résultats décrits des articles récents et surtout relatifs à des technologies plus proches de la nôtre, comme on le verra par la suite.

Les variations de la tension de cellule d'électrolyse avec la densité de courant sont relatives à une technologie PEM (sauf Hu et al.[155]) et ont été mesurées lors d'un balayage en tension ou en courant, ou bien en régime permanent. Les différentes sources bibliographiques utilisées pour cette compilation sont présentées dans le tableau II.4 ci-dessous. Nous nous sommes limités aux matériaux les plus usuels pour cette comparaison. De plus, certaines variations données dans des graphes de petites dimensions et donc difficilement lisibles n'ont pas été pris en compte dans cette analyse. Enfin, la nature métallique ou parfaitement oxydes des métaux utilisés n'est pas toujours simple et les résultats d'analyse en XPS permettant d'attester la forme chimique de l'élément Ir ou Ru ne sont pas toujours donnés.

Tableau II.4. Matériaux d'électrode et conditions expérimentales pour l'étude de l'OER.

Auteurs	Matériau d'anode	Membrane ou résistance	T (°C)
Song et al. (2008) [168]	Ir	Nafion 115	80
Millet et al. (1993) [169]	Pt-Ir	Nafion 117	80
Millet et al. (2011) [123]	Pt-Ir	Nafion 117	80
Mayousse et al. (2011) [170]	IrO ₂	Nafion 115	25
Mamaca et al. (2012) (171)	IrO ₂	Nafion 115	25
Marshall et al. (2007) [172]	IrO ₂	Nafion 115	80
Hu et al. (2004) [155]	PtIrO ₂	Nafion 117	60
Kong et al. (2012) [173]	Pt/Ir-IrO ₂	Nafion	25
Biaku et al. (2008) [153]	Stack de 6 kW. (-)	-	60

Les variations obtenues sont reportées dans la Figure II.16 ci-dessous. La plupart des variations de tensions de cellule données présentent des allures comparables, avec schématiquement une tension comprise entre 1,65 et 1,9 V à 1 A cm^{-2} et une augmentation d'environ 300 mV quand la densité de courant passe de 0,2 à 1 A cm^{-2} . Par ailleurs, il apparaît difficile de dégager une tendance de corrélation entre nature du matériau anodique et tension de cellule. On peut remarquer que, dans la plupart des cas, la membrane en Nafion doit présenter une résistance ohmique du même ordre de grandeur et que, de plus, la surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode doit être également d'un ordre de grandeur comparable à celui du dégagement d'oxygène à densité de courant donnée. Les différences importantes observées doivent être le fait de la température et de l'anode en elle-même : nature du catalyseur certes, mais aussi la morphologie des particules de métal et d'oxyde, leur homogénéité dans la nature chimique mais aussi dans leur dispersion etc. Enfin, certains matériaux sont commerciaux, alors que d'autres ont été synthétisés au laboratoire, ce qui peut également contribuer à la dispersion des résultats.

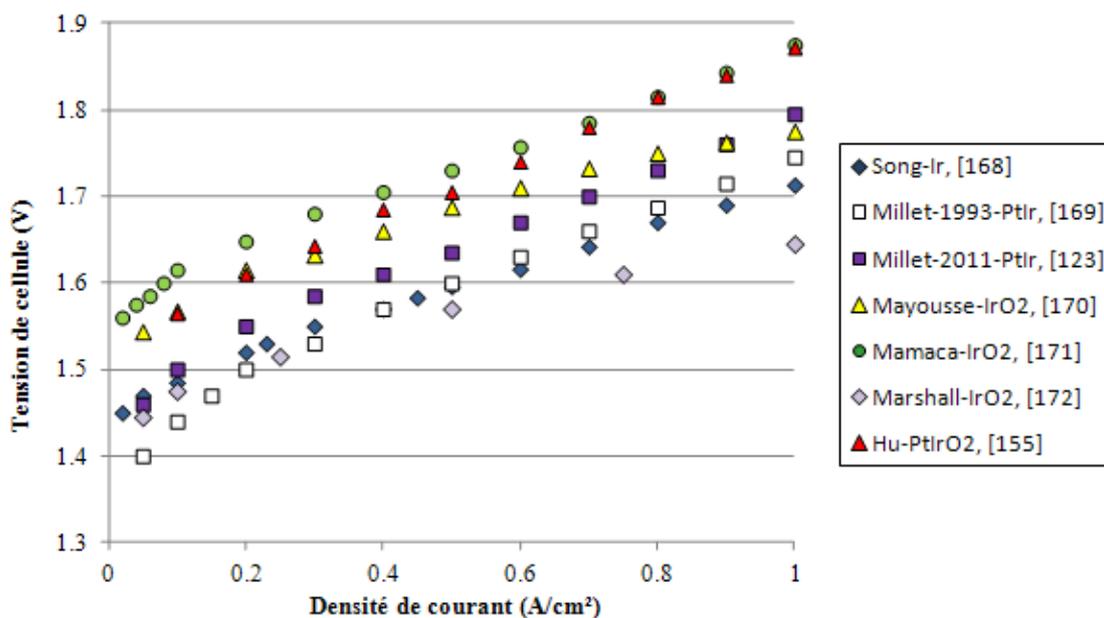


Figure II.16. Tension de cellule d'électrolyseur de l'eau de technologie PEM en fonction de la densité de courant : quelques exemples de la littérature. NB. Les variations données par Mayousse et Mamaca ont été corrigées de la chute ohmique.

II.3.3. Réaction de réduction d'oxygène sur du platine en milieu acide

La réaction de la réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction, ORR en anglais) est la réaction clé de notre cellule électrochimique. En effet, l'appauvrissement en oxygène est régi par cette réaction qui s'effectue au sein de la cathode. Elle a été intensivement étudiée vu son intérêt pour la pile à combustible.

Le choix du catalyseur pour la cathode, siège de la réaction de réduction de l'oxygène, est un facteur important pour le développement des cellules électrochimiques. Son rôle est de minimiser la surtension d'activation liée à la réduction de l'oxygène en diminuant notamment la barrière de potentiel chimique d'adsorption de la molécule d'oxygène.

Dans les piles acides de type PEMFC le catalyseur est presque exclusivement le platine [115,117,122]. Cela peut se comprendre en comparant les ordres de grandeurs des densités de courant d'échange des métaux voisins du Pt vis-à-vis de la réduction de l'oxygène: le platine est 100 fois plus efficace que l'or, par exemple (Tableau II.5). Les raisons des meilleures performances intrinsèques du platine en tant que catalyseur de la réduction de l'oxygène par rapport aux autres métaux, même parmi la famille des platinoïdes (Ir, Pt, Pd, Os, Ru, Rh) sont encore assez mal connues.

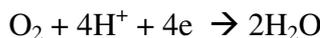
Tableau II.5. Courants d'échange pour la réduction de l'oxygène (300 K, 1 atm) sur différentes nanoparticules métalliques dispersées dans une pile à combustible de type PEM. [154]

Métal	Densité de courant d'échange (A/cm ²)
Pt	10 ⁻⁹
Pd	10 ⁻¹⁰
Ir	10 ⁻¹¹
Au	10 ⁻¹¹

Réduction d'oxygène dissous en solution

Mécanisme réactionnel

En milieu acide, la réaction de réduction du dioxygène en eau est décrite par la demi-équation suivante:



Cette réaction, qui implique l'échange de quatre électrons, est relativement complexe et peut avoir lieu à la surface du catalyseur suivant différents mécanismes. Le schéma général de réduction de l'oxygène en milieu acide sur le Pt, proposé par Wang [110], est décrit par le mécanisme de la figure II.17:

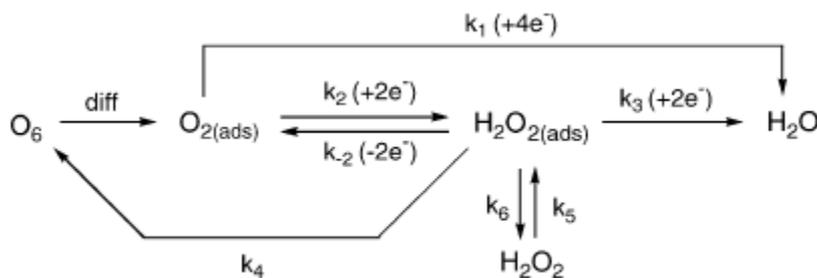


Figure II.17. Schéma du mécanisme réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène sur une surface de platine [110].

La première étape de cette réaction consiste en l'adsorption de l'oxygène sur le catalyseur (Pt). Cette étape est prédominante pour la suite du processus réactionnel. L'étude effectuée par Damjanovic et al. [174] montre que le taux de recouvrement en oxygène moléculaire (O_2) est négligeable devant les autres espèces oxygénées (O , OH , HO_2). Dans son étude, il conclut que O est l'espèce majoritairement adsorbée. Pour les faibles densités de courant, le taux de recouvrement est intermédiaire (0,2-0,3) et peut être décrit par une isotherme de type Temkin. Ce recouvrement devient très faible ($<0,05$) pour des densités de courant plus élevées et un isotherme de type Langmuir est proposé. Selon Tarasevich [161], le site d'adsorption et sa configuration influent sur l'étape suivante. Yeager, en 1976, identifie trois modes d'adsorption qui conduisent à différents mécanismes de réduction de l'oxygène. Ces modes sont reportés sur la Figure.II.18 [175]:

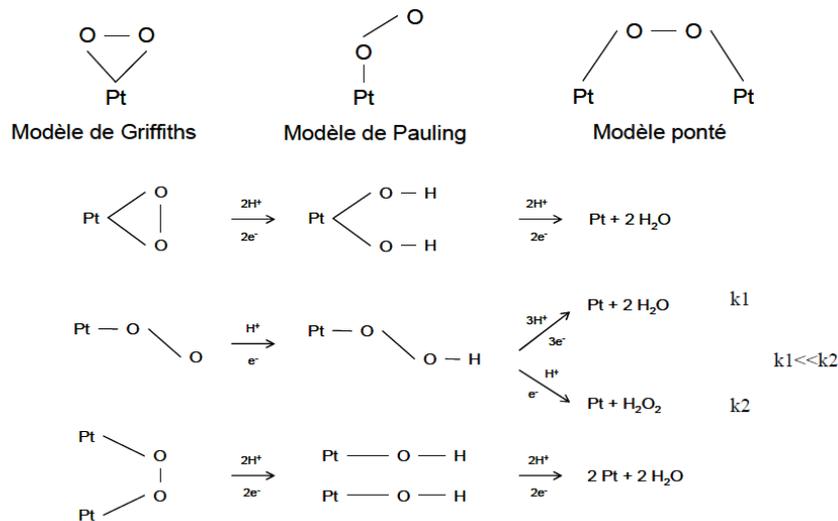


Figure II.18. Modèles d'adsorption et mécanismes de réduction de l'oxygène selon Yeager [175].

Paramètres cinétiques

D'un point de vue global, l'activité cinétique de l'électrocatalyse peut être caractérisée par le courant d'échange i_0 de la réaction et la pente de Tafel b . Les études menées sur l'ORR montrent qu'il est nécessaire de considérer deux domaines : un pour les faibles densités de courant et un pour les fortes.

Parthasarathy et al. [176] déterminent le courant d'échange en extrapolant les droites de Tafel (sur un tracé $\log i$ vs. U) jusqu'à 1,23 V. Comme la pente de Tafel est moins importante pour les faibles densités de courant, le courant d'échange est également plus faible par compensation numérique selon la loi de Tafel.

Certaines études mettent en évidence la dépendance du courant d'échange avec la température [177] ou la pression partielle d'oxygène [178]. L'ORR étant une réaction d'ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène, le courant d'échange est directement proportionnel à la pression partielle d'oxygène. L'étude à différentes températures permet d'extraire les paramètres cinétiques tels que reportés sur le Tableau II.6.

Tableau II.6. Influence de la température sur les paramètres cinétiques de l'ORR [177]. (*rugosité de l'électrode 5,2)

Température (°C)	Pente de Tafel (mV/dec)*	Log (i_0 (A/cm ²))
30	-65,4	-9,77
	-123,3	-6,55
40	-67,6	-9,13
	-113,9	-6,49
50	-68,3	-8,82
	-119,5	-6,09
60	-69,4	-8,60
	-110,5	-6,15
70	-71,2	-8,26
	-113,8	-5,96
80	-76,2	-7,73
	-115,9	-5,86

Hsueh et al. [179], dans leur étude de la réduction de l'oxygène sur électrode tournante à disque et anneau, relatent que trois zones de Tafel ont été observées par différents auteurs sur du platine lisse. Pour des potentiels inférieurs à 0,5 V, ils obtiennent également une pente de Tafel supérieure à 200 mV.dec⁻¹ et le courant atteint une valeur « limite », qui ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui signifie que le transport de matière n'est pas limitant. Il semble donc que l'étape qui détermine la vitesse dans ce cas soit une étape chimique avant le premier transfert d'électrons, par exemple l'adsorption dissociative de l'oxygène. A l'aide d'une électrode disque et anneau, ils confirment le mécanisme de réduction de l'oxygène proposé par Damjanovic [180,179], et l'étape qui détermine la vitesse est la même pour la formation d'eau et de peroxyde d'hydrogène. Selon ses résultats, il semble qu'il y ait autant de peroxyde d'hydrogène formé en milieu acide qu'en milieu basique, c'est-à-dire que 80 à 97% du courant soit utilisé pour la formation d'eau.

Réduction en présence d'un film de Nafion sur l'électrode de platine

La réduction d'oxygène est étudiée depuis deux décennies dans le cadre des piles à combustible à membrane : de ce fait, la présence d'une membrane ionomère fixée sur la surface de platine a été étudiée par de nombreux auteurs. Le plus souvent, le disque tournant de platine est recouvert d'un film de Nafion, et ce dispositif permet de rapprocher des

conditions de fonctionnement dans une pile, dans laquelle la surface des particules doit être recouverte d'une mince couche d'ionomère pour le transfert des protons.

La présence de Nafion a pour effet de modifier la concentration en oxygène dissous : à température ambiante et pour une pression en oxygène d'un bar, environ 4 mol m^{-3} dans le film de Nafion, entre 9 et 16 mol m^{-3} dans le Nafion massif humidifié, à comparer à environ $1,1 \text{ mol m}^{-3}$ dans l'eau pure à 25°C . En revanche, la diffusivité de la molécule dans le film de Nafion varie entre $1,45$ et $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ seulement alors qu'elle est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en solution diluée à cette température.

Comme rappelé par Paulus et al. [181] et dans des articles plus récents [182,183], deux phénomènes de transfert doivent être considérés pour la réduction globale : (i) le transfert dans la solution électrolytique, correspondant à une densité de courant limite i_L – donnée par exemple par la loi de Levich pour une RDE - et (ii) le transfert d'oxygène dans le film d'ionomère, correspondant à la densité de courant limite i_F . La densité de courant globale s'écrit ainsi sous la forme suivante :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_L} + \frac{1}{i_F} + \frac{1}{i_0 \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right)} \quad (\text{II.52})$$

si β représente le produit du coefficient de transfert de charge α et du nombre d'électrons impliqués dans l'étape limitante.

Ces mêmes auteurs [181] ont mené une étude de la réduction d'oxygène avec une électrode tournante à disque et anneau, avec du platine supporté sur carbone. En général, sur du platine polycristallin et sur les faces monocristallines, on observe la réduction de l'oxygène avec 4 électrons qui conduit à la formation d'eau. Pour les faces Pt(111) et Pt(100) à des potentiels inférieurs à 0,3 V, l'oxygène est réduit quantitativement en eau oxygénée. Dans les expériences menées au-dessus de 0,6 V, la formation d'eau oxygénée n'est pas détectée et apparaît en dessous de 0,6 V. Mais c'est surtout pour des potentiels inférieurs à 0,3 V qu'elle est notable, et elle représente de 5 à 6% du courant à 0,1 V. Ceci peut être problématique, lors du fonctionnement en pile, non pas pour la cathode qui n'atteint pas de tels niveaux de potentiels, mais pour l'anode, car l'oxygène peut diffuser à travers la membrane. Ils trouvent également deux pentes de Tafel pour la réduction de l'oxygène, ce qui est en accord avec les expériences menées sur du platine sous toutes ses formes : faces monocristallines, polycristallin, supporté sur du carbone et à l'interface avec du Nafion®.

Parthasarathy et al. [176] ont étudié la réduction d'oxygène à la surface d'un fil de Pt de $100 \mu\text{m}$ recouvert d'un film de Nafion 117 scellé dans un tube capillaire. A l'aide d'une électrode référence à hydrogène de technologie PEM, et après avoir soustrait les contributions de limitation diffusionnelle des courbes voltammétriques brutes, les auteurs ont pu obtenir les paramètres suivants (pour une solution sulfurique à 25°C) :

$i < 1 \text{ mA cm}^{-2}$	63 mV/décade	$i_0 = 2,05 \cdot 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$
$i > 1 \text{ mA cm}^{-2}$	119 mV/décade	$i_0 = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$

Réduction d'oxygène sur des particules de platine

De nombreux travaux ont été réalisés dans des conditions se rapprochant de celles d'une pile à combustible : les nanoparticules de platine sont supportées par de la poudre de carbone, l'ajout d'une solution de Nafion jouant le rôle de liant et permettant de préparer un disque électrode par pression.

Les paramètres cinétiques ont été extraits à partir du modèle des agglomérats noyés (flooded agglomerate model) de Raistrick [184] et Springer [185] : ce modèle repose sur le bilan en oxygène dans la couche poreuse en tenant compte de la diffusion dans les pores et de la réaction à la surface catalytique, selon une approche de type « génie chimique ». La densité de courant réduite de l'agglomérat jusqu'à l'électrolyte est exprimée selon :

$$J = \frac{i}{i_0} = \frac{\exp(\mu) \frac{\tanh \phi \exp(\mu/2)}{\phi \exp(\mu/2)}}{1 + \Gamma \exp(\mu) \frac{\tanh \phi \exp(\mu/2)}{\phi \exp(\mu/2)}} \quad (\text{II.53})$$

Dans lequel $\mu = \frac{\eta F}{RT}$, $\phi = \sqrt{\frac{k^0 L_y}{D_a}}$ si L_y est l'épaisseur effective de l'agglomérat dans lequel

diffuse l'oxygène avec la diffusivité D_a , $\Gamma = \frac{\delta k^0}{D_f}$, D_f est le coefficient de diffusion dans le

film, δ est l'épaisseur du film de Nernst film (qui peut être estimée à partir de la loi de Levich), k^0 est la constante de vitesses effective dans l'agglomérat = $k^0 A_v L_y$, A_v est la surface de la particule et k^0 constante de vitesse réelle. Une difficulté rencontrée dans l'utilisation de ce modèle est l'estimation des nombreux paramètres impliqués et certaines des hypothèses faites peuvent sembler peu réalistes.

Discussion des travaux publiés

Selon Perez et al. [186], que ce soit en solution acide ou basique, il existe deux zones de Tafel (60 et 120 mV/décade) et le changement est observé à des potentiels de l'ordre de 0,85 V/NHE. La densité de courant d'échange déterminée dans le deuxième domaine de Tafel est comprise entre 2 et 5 10^{-5} A cm^{-2} [186], ce qui laisse entendre que le facteur de surface de Pt (rapport avec la surface géométrique plane) est de l'ordre de 1000. Le changement de la pente de Tafel n'est pas lié au changement de l'adsorption de l'oxygène (conditions de Temkin ou Langmuir) car la zone de potentiels étudiée correspond à une région où l'on devrait toujours obtenir 60 mV.dec⁻¹. Le doublement de la pente est prédit par le modèle des agglomérats et il est lié à un effet structurel, lorsque la distribution du réactif dans l'épaisseur de l'électrode n'est pas homogène. D'autres auteurs mentionnent l'existence d'une troisième pente de Tafel à 240 mV/décade : ce domaine est parfois décrit comme correspondant à la limitation au moins partielle du transfert d'oxygène vers le site catalytique, mais d'autres interprétations sont parfois proposées.

Da Silva et Ticianelli [187] expliquent que le premier changement de pente de Tafel (c'est-à-dire de 60mV/dec à 120 mV/dec) correspond à la différence du taux de recouvrement en espèces oxygénées intervenant à un potentiel de 0,85 V/NHE. Le deuxième changement de pente de Tafel est prédit par le modèle des agglomérats correspondant à une augmentation de la résistance ohmique globale.

Perez et al. [188] ont aussi observé trois régions de Tafel à 25°C. Pour les densités de courant faibles et élevées, il a obtenu une pente de Tafel respectivement de 57 mV.dec⁻¹ et 120 mV.dec⁻¹ et une densité de courant d'échange d'environ 4.10⁻¹⁰ A.cm⁻² et 4.10⁻⁵ A.cm⁻² (par rapport à la surface réelle d'électrode). Ce premier changement de pente de Tafel est attribué aux effets structurels dans l'agglomérat (distribution en oxygène non homogène). Pour le second changement, aucune explication n'est proposée.

Pour Pinheiro et al. [189], le premier doublement de la pente de Tafel s'explique par des effets de structure dans le modèle des agglomérats alors que le second doublement est dû au passage des conditions d'adsorption de Temkin (60 mV.dec⁻¹) à celles de Langmuir (120 mV.dec⁻¹).

Il est important de noter que les aspects de surface (mouillabilité) des matériaux carbonés supports ainsi que la taille des particules de platine peuvent modifier les lois de variation avec la pression en oxygène ou les phénomènes de transport. Ainsi, Gamez et al. [190] utilisant des particules de Pt de diamètre compris entre 1,2 et 4 nm sur du graphite méso-poreux ont montré que la densité de courant d'échange n'était pas une fonction linéaire de la pression mais variait comme P_{O2}ⁿ, avec n compris entre 0,3 et 0,7 : cette diminution de l'exposant pouvant être la conséquence du mode de diffusion dans les structures nanométriques, mais aussi à la probable inhibition de la surface des nanoparticules par l'oxygène. Par ailleurs, l'impédance de Warburg ainsi que la capacité de double couche des spectres enregistrés avec des électrodes de supports différents est affectée par la mouillabilité des supports [191]. Enfin, les phénomènes de contact électrique entre l'amenée de courant et la GDL, donnant lieu à l'existence d'une résistance et une capacité, peuvent être à l'origine d'une boucle d'impédance à haute fréquence supplémentaire, comme l'ont observé Antoine et al. [192,193].

Enfin, plus récemment, une loi cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode d'un AME a été déterminée au laboratoire [194] : le Pt avec une charge de 0,4 mg cm⁻² était déposé sur un support carboné classique. La loi a été déterminée à partir de courbes tensions vs. densité de courant et de mesures d'impédance à différents niveaux de courant, à 70°C avec de l'air à pression atmosphérique : selon le formalisme de Koutecki, la loi obtenue fait intervenir une limitation diffusionnelle:

$$i = \frac{i_{Lc} i_{0c} \exp(b_c |\eta_c|)}{i_{Lc} + i_{0c} \exp(b_c |\eta_c|)} \quad (\text{II.54})$$

avec une densité de courant exprimée sur la surface géométrique de l'AME, i_0 , égale à 0,95 10⁻⁴ A cm⁻², la densité de courant limite, i_L , valant 1,72 A cm⁻² et une pente de Tafel à 70°C de

19,24 V⁻¹ soit 119,6 mV par décade, ce qui correspond à un coefficient de transfert de charge de 0,56 environ (pour un électron impliqué dans l'étape limitante).

Pour conclure, il semble qu'avec une cathode avec une couche active constituée de clusters de Pt sur un support carboné, la densité de courant d'échange (rapportée à la surface de la membrane) soit de l'ordre de 10⁻⁴ A cm⁻², avec une pente de Tafel correspondant à $\alpha=0,5$ pour un électron échangé, et une densité de courant limite de l'ordre de 2 A cm⁻², avec un formalisme global analogue à la relation (48). Changer la pression d'oxygène dans le flux gazeux injecté à la cathode ou la charge en platine, ou encore l'imprégnation en ionomère lors de l'assemblage ne peut changer les deux densités i_0 et i_L que d'un facteur 10 seulement : ce chiffre est a priori très grand, mais il convient de le relativiser devant la dispersion des données cinétiques publiées dans le domaine.

Chapitre III :
Description du banc d'essai et validation
expérimentale du procédé

|| Sommaire

Introduction.....	70
III.1. Description du banc d'essai.....	70
III.1.1. Cellule et assemblage membrane-électrodes.....	71
III.1.2. Périphériques.....	72
III.1.3. Fonctionnement en mode électrolyseur.....	74
III.1.4. Fonctionnement en mode cellule mixte.....	74
III.2. Techniques de mesure.....	75
III.2.1. Chronopotentiométrie.....	75
III.2.2. Chronoampérométrie.....	75
III.2.3. Courbe intensité-potentiel.....	76
III.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	77
III.3. Validation expérimentale de la cellule électrochimique mixte.....	82
III.3.1. Influence de la température sur les performances.....	87
III.3.2. Effet du conditionnement sur les performances électriques.....	90
III.4. Procédure d'extraction et d'analyse de gaz.....	91
III.4.1. Description générale de la procédure.....	91
III.4.2. Préparation des mélanges étalons et analyse par μGC.....	92
III.4.3. Modèle de l'extraction de l'oxygène.....	93
III.4.4. Rendement faradique et calcul d'incertitude.....	96
III.4.5. Effet du conditionnement de l'AME sur le rendement faradique.....	98
Conclusion.....	99

Chapitre III

Description du banc d'essai et validation expérimentale du procédé

Introduction

Ce chapitre est consacré, au début, à la description du banc d'essai de la cellule électrochimique conçue pour l'appauvrissement en oxygène d'un mélange gazeux (air dans notre cas). On présente dans un premier temps les différents composants de cette cellule et leur fonctionnement ainsi que les différentes méthodes (électrochimiques et non-électrochimiques) permettant de valider expérimentalement le concept d'appauvrissement en oxygène d'un flux gazeux.

La validation expérimentale de la faisabilité de ce procédé électrochimique a été mise en place en évaluant l'efficacité du concept d'appauvrissement en oxygène par cette voie "non-conventionnelle". Le relevé des courbes de polarisation est un outil indispensable pour l'étude des performances de la cellule électrochimique. L'analyse des gaz sortants de la cellule par chromatographie en phase gazeuse permettra de quantifier ce concept d'appauvrissement.

III.1. Description du banc d'essai

Le banc d'essai est constitué d'une cellule électrochimique de type PEM conçue pour l'appauvrissement en oxygène d'un mélange gazeux (Fig.III.1). Dans notre étude, le mélange gazeux est simplement l'air ambiant. La cellule électrochimique dite "mixte" est dérivée d'une technologie électrolyse de l'eau PEM. Il est alors possible de considérer deux modes de fonctionnement de cette cellule:

- Mode électrolyseur de l'eau, avec dégagement d'hydrogène à la cathode et dégagement d'oxygène à l'anode.
- Mode cellule mixte, avec réduction de l'oxygène de l'air à la cathode et dégagement d'oxygène à l'anode.

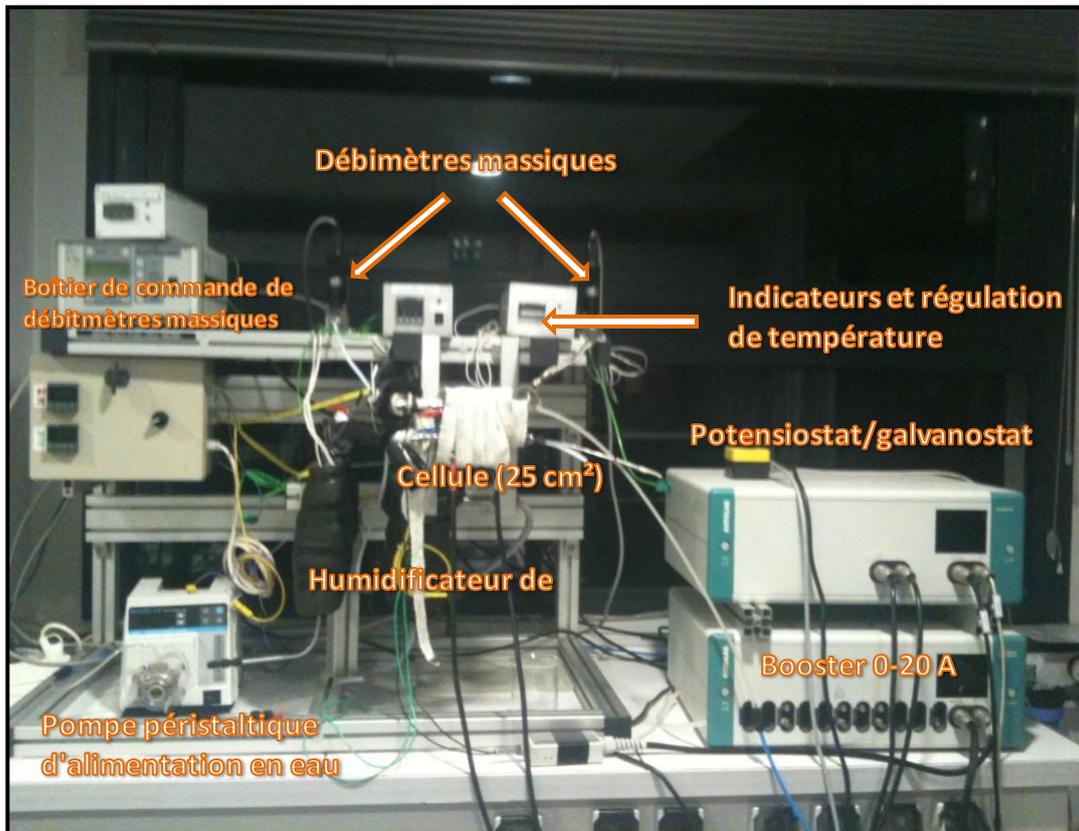


Figure III.1. Banc d'essai de la cellule électrochimique* d'appauvrissement en oxygène d'un flux d'air (*la cellule fonctionne aussi en mode électrolyse de l'eau).

On présente dans ce qui suit les différents composants de notre banc d'essai.

III.1.1. Cellule et assemblage membrane-électrodes

La cellule électrochimique de 25 cm² est constituée d'un assemblage membrane-électrodes constituant le cœur de la cellule enserré entre deux diffuseurs (gas diffusion layers or backing en anglais). L'ensemble est entouré de deux plaques bipolaires. Deux plaques collectrices de courant sont placées de part et d'autre des plaques bipolaires.

Assemblage membrane-électrodes

Dans notre étude, nous utilisons des assemblages membrane-électrodes commercialisés par la firme Fumatech[®]. La membrane électrolytique est du Nafion[®]117. La couche active à la cathode est du platine supporté sur du carbone. Le chargement en platine est de 0,4 mg.cm⁻². Le support carboné est de la poudre Vulcan[®] XC-72, classiquement utilisée pour des piles à combustible. A l'anode, la couche active est constituée d'Ir-Pt non-supporté avec un chargement de 0,45 mg.cm⁻². L'assemblage membrane-électrodes est de 200 μm d'épaisseur. Les informations quant à la méthode de préparation des électrodes et leurs charges en Nafion[®] et/ou PTFE sont gardées secrètes par le fabricant.

Diffuseurs

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'eau (dans les deux modes de fonctionnement). Elle est alimentée en eau liquide, on utilise un feutre de titane macroporeux (porosité voisine de 60%) de dimension 56,1*56,1 mm² comme diffuseur côté anode. L'épaisseur de cette couche de diffusion est d'environ un millimètre.

La cathode, quant à elle, est alimentée par un faible courant d'azote gazeux lorsque la cellule fonctionne en mode électrolyse de l'eau et par de l'air, voire de l'oxygène pur si la cellule fonctionne en mode cellule mixte. Dans ce cas, on utilise une couche de diffusion de gaz à base de carbone. La couche de diffusion de gaz à la cathode est une simple couche de papier carbone TorayTM, traitée avec du PTFE, de dimension 53,3*53,3 mm², sans couche microporeuse (MPL) en contact avec la couche active de la cathode. Son épaisseur est voisine de 400 µm.

Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont identiques pour les deux compartiments. Elles sont conçues et usinées en titane (95*95*10 mm³) par l'atelier de mécanique de notre laboratoire. Le circuit des réactifs est de type serpentin multiple, avec cinq canaux en parallèle et d'une section de 1*1mm² espacés d'un millimètre. La surface active de la cellule d'une aire de 25 cm² est recouverte par une mince couche d'or (épaisseur de l'ordre de 500 nm) déposée par voie sèche (ion sputtering).

Chacune de ces plaques est percée de deux trous qui ne communiquent pas avec le circuit des réactifs: un trou pour l'introduction d'une sonde de température et un trou pour la connexion électrique par fiche "banane".

Plaques collectrices de courant

Les deux plaques collectrices de courant, 111,5 mm de long et 95 mm de large, sont placées de part et d'autre de la cellule électrochimique. Elles sont en laiton et permettent de fixer les différents composants de la cellule entre eux par des tirants passant par les trous (8) de ces plaques.

III.1.2. Périphériques

Hormis la cellule électrochimique, le banc d'essai est équipé d'auxiliaires permettant la gestion des débits d'alimentation et l'humidification des gaz. La température des réactifs et celle de fonctionnement de la cellule est assurée au moyen de cordons chauffants et de dispositifs de régulation PID assemblés par le service Instrumentation et Electronique du laboratoire.

Gestion de l'eau

L'eau introduite dans la cellule électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur ou en mode cellule mixte est de l'eau déminéralisée. Ceci est indispensable pour éviter

l'empoisonnement de l'assemblage membrane-électrodes. La déminéralisation de l'eau provenant du secteur est assurée par une résine échangeuse d'ion AquademTM.

Une pompe péristaltique Masterflex[®], couplée à une tête de pompe de même nature permet la circulation de l'eau liquide déminéralisée ensuite vers l'anode. Compte tenu de la tête de pompe et du diamètre du tuyau, le débit d'eau liquide est réglable entre 2 et 150 cm³ par minute.

Gestion des gaz

La régulation des débits de gaz est gérée par un boîtier à quatre voies Brooks[®] Instruments. Les débitmètres, également de marque Brooks[®], ont des gammes de 0 à 1,5 NL min⁻¹ pour l'air et 0 à 200 Ncm³ min⁻¹ pour l'azote.

Humidificateur

L'humidification des gaz n'intervient dans nos travaux qu'en cas de fonctionnement en mode cellule mixte : dans ce cas il s'agit d'humidifier l'air à la cathode. Les performances de la cellule électrochimique sont fortement liées à plusieurs paramètres dont l'humidité du gaz. L'humidificateur utilisé dans notre banc d'essai, conçu antérieurement au laboratoire pour l'humidification des gaz d'une pile à combustible de 25 cm² [195], est constitué d'une colonne en acier inoxydable remplie d'eau déminéralisée d'une vingtaine de centimètres de hauteur pour 9cm de diamètre.

La vue en coupe d'un humidificateur est schématisée sur la Figure III.2.

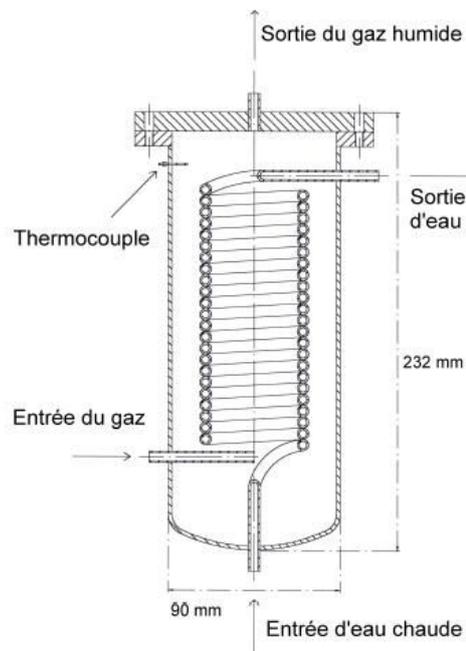


Figure III.2. Coupe de l'humidificateur du banc d'essai [195].

Afin de maximiser la surface d'échange entre le gaz et l'eau distillée, les colonnes sont garnies avec des anneaux de 2 cm de hauteur et 2 cm de diamètre, en grillage d'acier inoxydable de 0,9

mm d'ouverture. Les humidificateurs sont largement surdimensionnés pour obtenir une humidification fiable quel que soit le débit de gaz (air dans le cas présent) jusqu'à 1,5 litre/minute. Ainsi, le thermocouple placé en partie haute de l'humidificateur mesure effectivement la température de saturation du gaz, à partir de laquelle on peut connaître l'humidité relative du gaz dans la cellule à la température T.

Potentiostat et booster

Pour les mesures électriques sur la cellule électrochimique que ce soit en mode appauvrissement en oxygène de l'air ou en mode électrolyse de l'eau, notre banc d'essai comporte un potentiostat-galvanostat Autolab PGSTAT20 d'Ecochemie B.V. Le courant maximal débité par cet appareil est de 1 A. Nous avons alors dû joindre un multiplicateur de courant (booster) BSTR20A d'Ecochemie B.V. qui est limité à 20 A. Ce système potentiostat-galvanostat-booster est assisté par ordinateur à travers les logiciels GPES et FRA de la même entreprise pour le suivi de courant et de tension et les mesures de spectres d'impédance, respectivement. Il permet d'effectuer les différentes mesures électrochimiques sur notre cellule :

- Chronopotentiométrie, pour le suivi de la tension aux bornes de la cellule électrochimique à courant fixé.
- Chronoampérométrie, pour le suivi du courant électrique aux bornes de la cellule électrochimiques à tension de cellule fixée.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique, pour la caractérisation du circuit électrique équivalent de la cellule.

III.1.3. Fonctionnement en mode électrolyseur

Le banc d'essai permet un fonctionnement en mode électrolyseur d'eau. L'étude de ce mode de fonctionnement est indispensable pour celui du fonctionnement de la cellule électrochimique destiné à l'appauvrissement en oxygène. En effet, l'assemblage membrane-électrodes est principalement conçu pour une cellule d'électrolyse de l'eau. Ce mode de fonctionnement en électrolyseur permet un conditionnement de l'AME. Avant qu'elle ne soit introduite dans l'électrolyseur, l'eau déminéralisée est introduite dans un préchauffeur à travers la pompe.

De l'autre côté, la cathode de la cellule d'électrolyse est alimentée en azote pur, non humidifié, avec un débit inférieur ou égal à 40 Ncm³/minute provenant du circuit général d'azote comprimé du laboratoire et ce pour favoriser l'évacuation de l'hydrogène produit dans ce compartiment.

III.1.4. Fonctionnement en mode cellule mixte

Dans le mode de fonctionnement « cellule mixte », le procédé d'oxydation de l'eau à l'anode est identique à celui en mode d'électrolyse d'eau vu plus haut. La seule différence consiste en l'alimentation de la cathode par de l'air (voire de l'oxygène pur pour certaines

manipulations). Le débit d'air provenant du réseau du laboratoire est filtré au préalable puis est régulé par un débitmètre massique. Il est ensuite humidifié dans l'humidificateur avant qu'il ne soit introduit dans la cellule électrochimique d'appauvrissement en oxygène. Chaque humidificateur est maintenu en température grâce à un circuit d'eau chaude provenant d'un bain thermostaté. La conduite (tube en acier inox ¼") permettant ensuite son alimentation dans la cellule électrochimique d'appauvrissement en oxygène est tracée par un cordon chauffant afin d'éviter la condensation de la vapeur contenue dans le gaz humide. La cellule fonctionne à température allant de 55°C à 80°C et sa température de fonctionnement est assurée par des éléments chauffants fixés par collage de part et d'autre sur les surfaces externes des plaques collectrices de courant.

III.2. Techniques de mesure

Dans cette partie on présente les différentes méthodes utilisées pour caractériser le fonctionnement du banc d'essai. La validation expérimentale de notre cellule électrochimique est effectuée, via des techniques électrochimiques. L'analyse du gaz appauvri en oxygène à la sortie de la cellule électrochimique est effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

Les techniques électrochimiques retenues pour mener à bien ce travail sont la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, les tracés des courbes intensité-potentiel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On décrit dans ce qui suit le principe de ces différentes méthodes.

III.2.1. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie (en anglais : chronopotentiometry, CP) ou méthode galvanostatique est une méthode fondamentale en analyse électrochimique largement employée dans la caractérisation des systèmes électrochimiques (piles à combustible, électrolyseurs...). Cette technique, comme d'autres, est utilisée pour notre banc d'essai.

Le principe de la CP est simple et consiste en la mesure de la tension aux bornes de la cellule électrochimique (que ce soit en fonctionnement en mode électrolyseur de l'eau ou en mode cellule mixte) en lui imposant une densité de courant constante [196,197]. Expérimentalement, il est nécessaire d'utiliser un potentiostat-galvanostat-booster comme mentionné précédemment afin d'établir le suivi de la tension de la cellule électrochimique au cours du temps.

III.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (en anglais : chronoamperometry, CA) est une méthode en tout point similaire à la chronopotentiométrie, à l'exception que le vecteur d'entrée (courant) devient la réponse du système. Dans ce cas on mesure l'évolution du courant au cours du temps en appliquant une différence de potentiels aux bornes de la cellule sous test. Généralement, cette technique a été employée dans le cadre des PàC de type PEM afin d'étudier l'activité catalytique [198-200], pour comparer différentes technologies de couche active [201-203] et

comprendre les phénomènes liés à l'accumulation d'eau liquide dans un compartiment [204,205].

La Figure III.3 illustre un exemple de courbes obtenues par chronoampérométrie dans les deux modes de fonctionnement de notre cellule électrochimique.

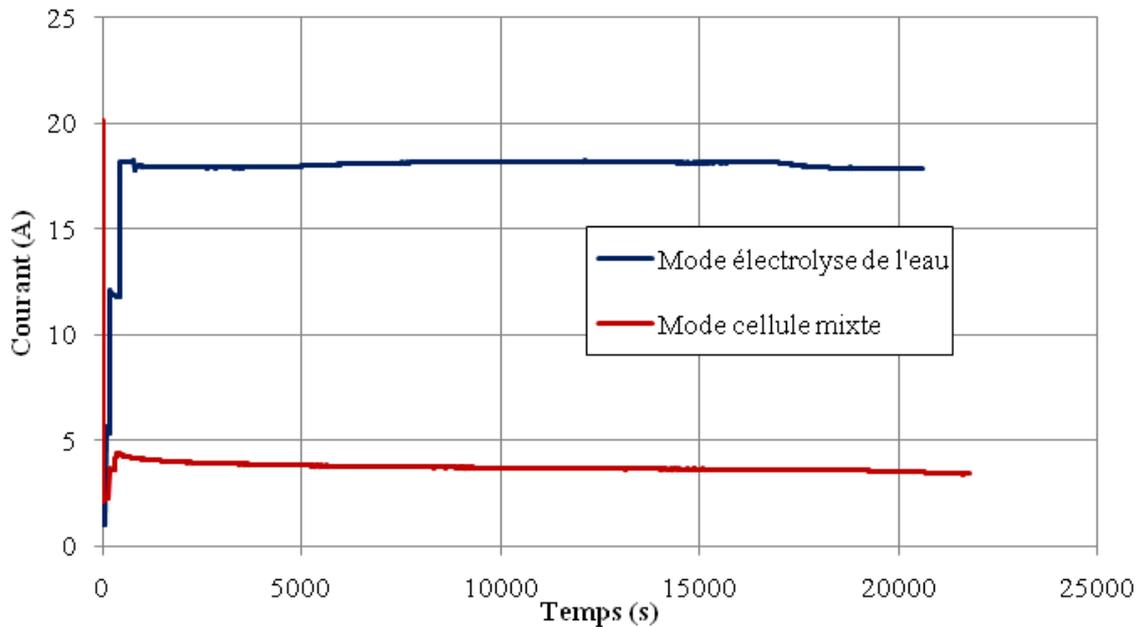


Figure III.3. Exemple de suivi de courant de la cellule électrochimique à $T_{\text{cell}}=80^{\circ}\text{C}$: Mode électrolyse de l'eau ($U_{\text{cell}}=1,7\text{ V}$), Mode cellule mixte ($U_{\text{cell}}=1,25\text{ V}$).

Les deux techniques présentées ci-dessus (chronopotentiométrie et chronoampérométrie) sont indispensables pour l'obtention des courbes de polarisation des différents modes de fonctionnement de notre banc d'essai. A priori l'une ou l'autre peuvent être utilisée, cependant, la technique retenue pour établir la courbe de polarisation sera présentée en détails dans ce qui suit.

III.2.3. Courbe intensité-potentiel

La courbe intensité-potentiel ou courbe de polarisation est la méthode de caractérisation la plus répandue à ce jour dans le domaine électrochimique (piles à combustible, électrolyseurs...). Cette technique in-situ, non-invasive est applicable à des cellules unitaires ou à un empilement de cellules [206,207]. Il est possible aussi de contrôler le potentiel des tensions de cellule et de mesurer le courant résultant. Le tracé de la courbe de polarisation s'effectue souvent dans un ordre précis, courant ou tension croissant/ décroissant, mais il convient par la suite de vérifier les premiers points obtenus. Elle a été employée pour étudier l'effet quantitatif sur les performances électriques de différents paramètres opératoires comme la température de fonctionnement, les stœchiométries anodique et cathodique, l'humidité relative contenue dans les gaz d'alimentation, etc.

III.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE (en anglais: Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) est une technique fiable et puissante pour déterminer les caractéristiques électriques des systèmes électrochimiques. Cette méthode est largement répandue car elle permet de distinguer les diverses contributions aux surtensions dont la résistance ohmique, la diffusion des réactifs, la cinétique des réactions électrochimiques. Dans ce qui suit nous commençons par définir le principe de la mesure par spectroscopie d'impédance. Par la suite nous décrivons la théorie de calcul de l'impédance en présentant l'impédance de différents éléments correspondant aux phénomènes électrochimiques produits à l'interface électrode/électrolyte.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. En général, cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte » noire qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Fig.III.4). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés dans le domaine de Fourier (pulsation ω) par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega)=H(\omega)*X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$ et ω est la pulsation.

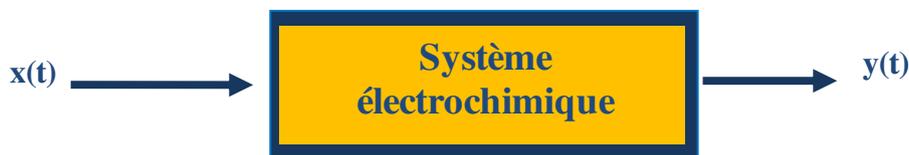


Figure III.4. Schéma d'une fonction de transfert d'un système électrochimique non-linéaire.

Classiquement, la perturbation imposée au potentiel d'une électrode indicatrice est une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (puisque, pour l'impédance électrochimique, le système doit rester linéaire). Le signal appliqué est donc de la forme $x(t)=A\sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t)=B\sin(\omega t+\varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega=2\pi f$ et un déphasage φ .

En terme d'impédance, à l'instant t , le signal d'excitation est défini par le vecteur de potentiel de l'électrode qui est exprimé en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal:

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.1})$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe:

$$E(t) = E_0 + |\Delta E|e^{j\omega t} \quad (\text{III.2})$$

Avec ΔE l'amplitude de tension de la composante alternative et ω la pulsation du signal. Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire la perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{III.3})$$

En notation complexe l'expression de courant est donnée par:

$$I(t) = I_0 + |\Delta I|e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (\text{III.4})$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïdale soit suffisamment faible pour que la fonction $I=f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig.III.5).

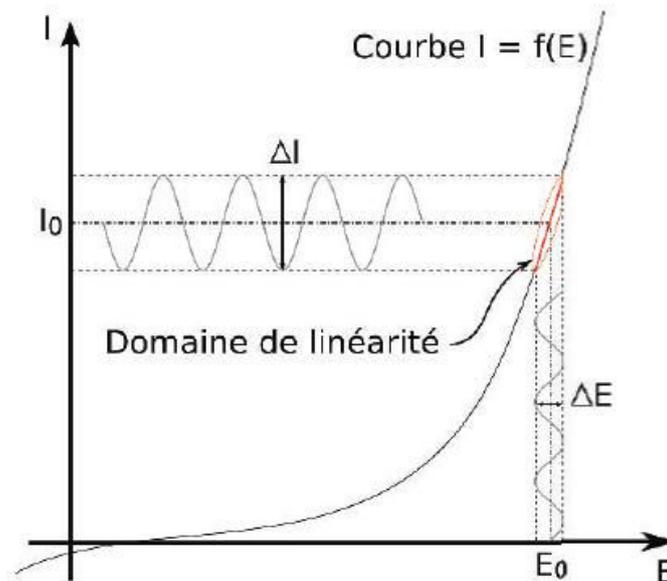


Figure III.5. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Théorie du calcul de l'impédance

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit électrique équivalent constitué des résistances, capacités, inductances etc. est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à

l'intensité du courant qui le traverse. L'impédance est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit.

Cette impédance est une grandeur complexe que l'on exprime en ohm (Ω), et que l'on peut écrire, pour une fréquence ou pulsation donnée, sous la forme d'une fonction de transfert:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{III.5})$$

avec $E(\omega)$ et $I(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $E(t)$ et $I(t)$.

Après réarrangement mathématique, cette fonction devient:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta|E|}{\Delta|I|} (\cos \phi + j \sin \phi) = |Z(\omega)| e^{j\phi\omega} \quad (\text{III.6})$$

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z(\omega)|$ et l'angle de déphasage ϕ . On peut aussi l'écrire comme la somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire:

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad (\text{III.7})$$

Le module de l'impédance $|Z(\omega)|$, peut être exprimé comme suit:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z_{\text{Re}}(\omega))^2 + (Z_{\text{Im}}(\omega))^2} \quad (\text{III.8})$$

La phase de l'impédance $\Phi(\omega)$ est définie par:

$$\Phi(\omega) = \arctg\left(\frac{Z_{\text{Im}}(\omega)}{Z_{\text{Re}}(\omega)}\right) \quad (\text{III.9})$$

Représentation graphique de l'impédance

Les données d'impédance sont typiquement représentées suivant deux types de représentation: le diagramme de Bode et le diagramme de Nyquist.

➤ Diagramme de Bode

Dans le diagramme de Bode, le logarithme du module $|Z(\omega)|$ et le déphasage de l'impédance $\phi(\omega)$ sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence :

$$\log |Z(\omega)| = \text{fonction}[(\log \omega)] \quad (\text{III.10})$$

$$\phi = \text{fonction}[(\log \omega)] \quad (\text{III.11})$$

➤ Diagramme de Nyquist

Le diagramme de Nyquist est une représentation graphique dans un plan complexe ; l'axe des abscisses d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de

l'impédance $Z(\omega)$, alors que l'axe des ordonnées correspond à sa partie imaginaire. Cette dernière représentation ne fournit qu'une seule courbe, il est indispensable de repérer les fréquences auxquelles les points représentés correspondent.

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du modèle peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique. Cet ajustement sera l'objectif du dernier paragraphe de ce chapitre.

Impédance de différents phénomènes électrochimiques

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes électrochimiques se produisent. La spectroscopie d'impédance dont le principe a été évoqué dans le paragraphe précédent permet une étude approfondie de ces phénomènes.

➤ Résistance ohmique de l'électrolyte

L'impédance de la résistance ohmique est:

$$Z_{R_{ohm}}(\omega) = R_{ohm} \quad (III.12)$$

➤ Capacité de double couche et élément à phase constante (CPE)

A l'interface électrode/électrolyte, même en absence de réaction électrochimique, on peut observer en régime dynamique le passage d'un courant qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface. En effet tout excès ou déficit de charge dans la phase métallique (électrode) ne peut être présent qu'en surface. Ainsi, pour maintenir l'équilibre électrique, une couche d'ions doit se trouver à l'interface, du côté de l'électrolyte. Il existe donc une double couche de charges, de signes opposés et qui se comporte en première approximation comme un condensateur. La densité de courant capacitif, c'est-à-dire de charge ou décharge de ce condensateur, dépend de la valeur de la capacité de double couche C_{dc} . Si cette dernière ne dépend pas du potentiel E de l'électrode, on peut écrire:

$$I_{dc} = C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \quad (III.13)$$

La capacité de double couche est donnée par:

$$C_{dc} = \varepsilon \frac{A}{e} \quad (III.14)$$

où ε est la permittivité du milieu, A l'aire de l'électrode et e la distance séparant les deux plans de charge opposée. La surface de l'électrode devient importante lorsque l'électrode est poreuse et que l'épaisseur e est faible (quelques nanomètres). La capacité de double couche C_{dc} mesure le pouvoir de l'électrode de séparer les charges à l'interface.

L'impédance de la capacité de double couche est exprimée par:

$$Z_{C_{dc}} = \frac{1}{jC_{dc}\omega} \quad (\text{III.15})$$

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance est fortement liée à l'utilisation des circuits électriques équivalents pour modéliser et caractériser le comportement de la cellule électrochimique. Idéalement, le circuit électrique équivalent doit représenter exactement le comportement mesuré par la SIE. Néanmoins en réalité, les arcs obtenus expérimentalement ne sont que rarement des demi-cercles parfaits ce qui ne permet pas une correspondance exacte mais approchée avec les circuits équivalents. Pour ce faire, l'introduction des éléments non-intuitifs tels que l'élément à phase constante permet d'ajuster et donc une meilleure modélisation. En général, cet élément à phase constante est utilisé pour décrire le phénomène de double couche sur une électrode poreuse et/ou rugueuse [208]. Afin d'expliquer l'origine de l'élément à phase constante, plusieurs hypothèses sont cités par Lucas [209]. L'écart par rapport au demi-cercle parfait obtenue expérimentalement est probablement liée à :

- Dispersion de l'énergie d'activation.
- Inhomogénéités de surface et de processus de transport dans les trois dimensions.
- Distribution de la résistance ohmique de la solution au contact de l'électrode rugueuse.
- Distribution des éléments capacitifs et résistifs.

Ainsi, l'impédance de l'élément à phase constante est donnée par la relation suivante [210] :

$$Z_{cpe} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{III.16})$$

où Q est la pseudo-capacité. L'exposant α est inférieur à l'unité.

Ajustement des spectres d'impédance par des circuits électriques équivalents

La spectroscopie d'impédance électrochimique est intensivement utilisée pour modéliser les spectres d'impédance d'une pile à combustible de type PEM avec des circuits électriques équivalents. Cette cellule est considérée comme une simple interface électrochimique siège des différents phénomènes électrochimiques. Notre étude se focalise sur une cellule électrochimique d'électrolyse de l'eau et d'une cellule destinée à l'appauvrissement de l'oxygène d'un flux d'air. Les caractéristiques technologiques de notre cellule électrochimique ainsi que les phénomènes qui peuvent avoir lieu sont similaires à ceux d'une pile à combustible de type PEM. L'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux est réalisé avec le circuit équivalent établi dans des travaux antérieurs du groupe SysPol au LRGP [195]. Il est composé par une résistance ohmique représentant la membrane mais aussi des autres composants et les éventuelles résistances de contact entre les différentes couches, et un circuit pour chaque électrode (Figure III.6).

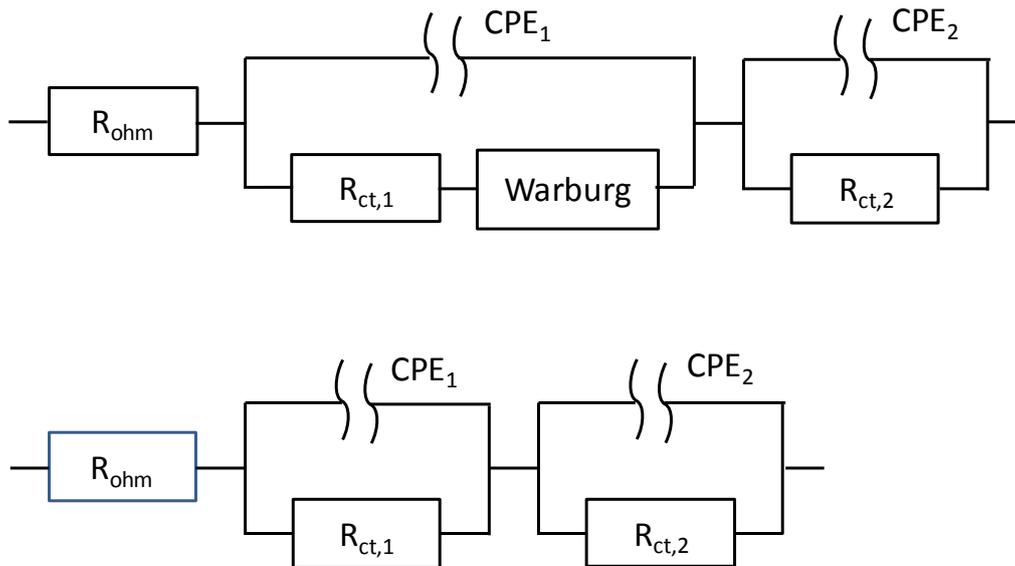


Figure III.6. Circuits électriques équivalents utilisés dans cette étude

L'électrolyse de l'eau n'est que peu limitée par le transfert de matière et le circuit équivalent adopté ne comporte pas de Warburg (Figure III.6, en bas). En revanche, la réduction de l'oxygène, comme on l'a vu dans le chapitre II peut être contrôlée par le transfert de matière et nous avons ainsi inséré un élément de Warburg dans le circuit de la cathode (indice 1 sur la Figure III.6, en haut). Ces deux modèles seront utilisés dans le dernier chapitre de ce travail pour l'ajustement des spectres d'impédance pour les deux modes de fonctionnement du banc d'essai afin d'extraire les différents paramètres cinétiques notamment ceux de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de la cellule mixte, réaction clé de cette thèse permettant l'évaluation des performances de notre cellule électrochimique en terme d'appauvrissement en oxygène d'un flux gazeux d'air.

III.3. Validation expérimentale de la cellule électrochimique mixte

La faisabilité du procédé d'appauvrissement d'oxygène de l'air a été démontrée avec une cellule d'une surface géométrique active de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de technologie PEM conçue idéalement pour un fonctionnement en électrolyse de l'eau liquide. Le principe de ce procédé est représenté par la figure III.7.

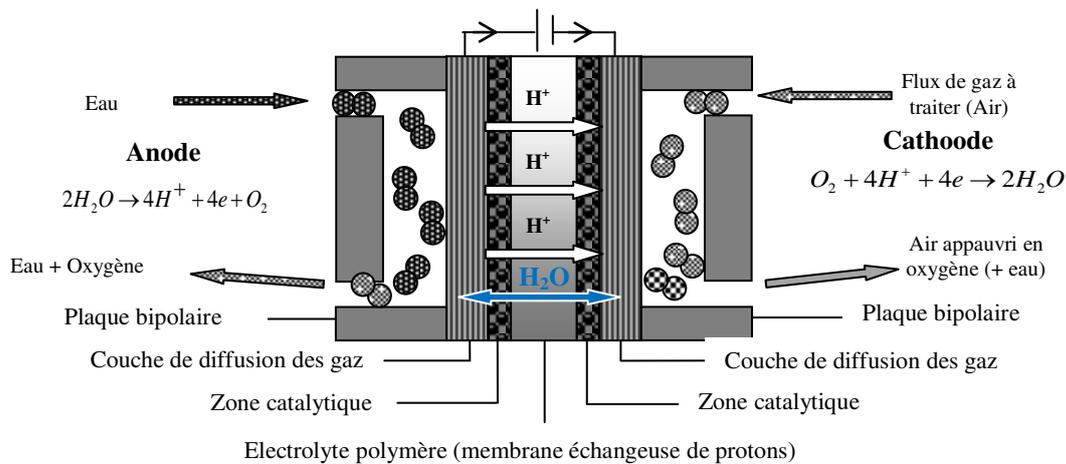


Figure III.7. Schéma de principe de la cellule électrochimique de technologie PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air.

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, les réactions qui ont eu lieu au sein de la cellule sont l'oxydation de l'eau liquide à l'anode:



A la cathode se produit la réaction clé de ce procédé, c'est à dire la réduction électrochimique de l'oxygène (III.18) gazeux aboutissant à la production d'un air appauvri en oxygène.



Du point de vue thermodynamique, la tension réversible de la cellule est nulle. Elle ne produit globalement rien puisque les deux réactions sont l'inverse l'une de l'autre, sauf de la chaleur et de l'entropie.

La cellule est ainsi constituée d'une demi-cellule d'électrolyse de l'eau et d'une demi-pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Par rapport à la cellule de Langer et Heldmann [86], il n'y a plus de solutions acides au voisinage des électrodes, la membrane joue ici le rôle d'électrolyte et de séparateur.

Electriquement, la cellule est connectée à une alimentation continue permettant des tests à tension imposée ou bien à courant imposé. L'évolution de la tension ou de la densité de courant au cours du temps est le premier indicateur des performances électriques de la cellule. Dans les deux cas la cellule a été testée au cours d'essais de plusieurs heures soit à tension fixée, soit à courant imposé. Sur la Figure III.8, on reporte un exemple de suivi de la densité de courant de cette cellule pour deux niveaux de tension.

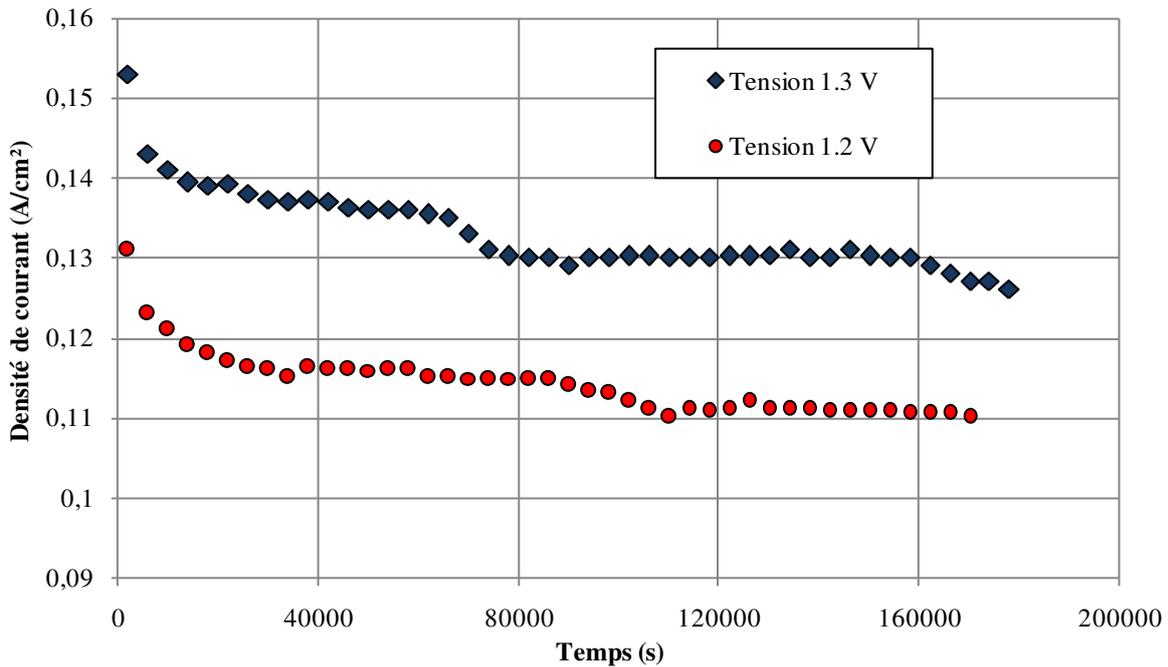


Figure III.8. Densité de courant de la cellule électrochimique d'appauvrissement en oxygène de l'air pour deux niveaux de tension (1,2 V et 1,3 V).

Pour des tensions de cellule données, des densités de courant stables sont obtenues pour des périodes variables pouvant aller jusqu'à 50 heures environ. Le Tableau III.1 présente les conditions opératoires liées à cette courbe.

Tableau III.1. Conditions opératoires de la Figure III.8.

Débit d'eau à l'anode (g/min)	Débit d'air à la cathode NmL/min	Température de fonctionnement (°C)	Pression de fonctionnement (Atm)	Humidité relative de l'air en entrée de cellule
5	200	80	1	60%

La densité de courant ne dépasse pas 0,14 A/cm² : la consommation énergétique est certes faible mais malheureusement aussi le flux d'appauvrissement en oxygène, même pour une tension maximale imposée à la cellule de 1,3 V. Le choix de cette valeur seuil de tension n'est pas arbitraire. En effet, le potentiel à la cathode est estimé à 0,7V/ENH environ (valeur communément obtenue sur une telle cathode) et le potentiel anodique ne doit pas dépasser 2 V/ENH afin d'éviter des problèmes visibles de corrosion dans ce compartiment.

De nombreuses expériences sont effectuées afin de tracer la courbe caractéristique intensité-tension (courbe de polarisation) de la cellule électrochimique permettant d'avoir un aperçu global sur les performances électriques de notre cellule destinée à l'appauvrissement électrochimique en oxygène d'un effluent gazeux.

Pour réaliser correctement une courbe de polarisation, il faut, pour chaque densité de courant ou chaque différence de potentiel appliquée au système, s'assurer de la stabilité du point de fonctionnement. De ce fait, il faut quelques minutes à la cellule pour atteindre le régime permanent et pour stabiliser précisément son point de fonctionnement. La figure III.9. présente un exemple d'une courbe de polarisation obtenue de la cellule mixte. Cette courbe est réalisée dans les conditions du Tableau III.1.

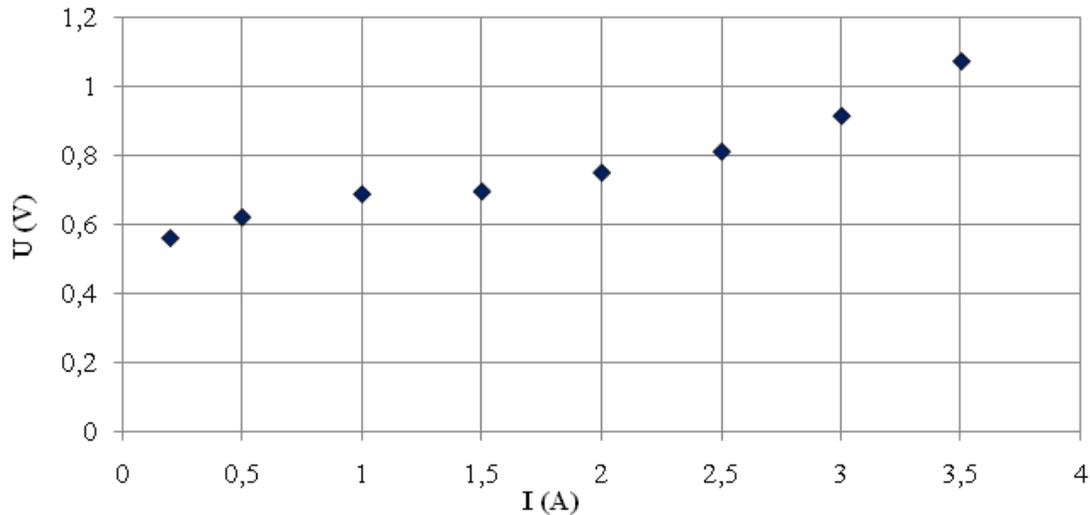


Figure III.9. Courbe de polarisation de la cellule d'appauvrissement en oxygène de l'air obtenue dans les conditions du Tableau III.1.

La courbe courant-tension possède une forme générale comparable à celle d'une cellule d'électrolyse de l'eau. Elle se comporte comme un récepteur et consomme de l'énergie électrique. Cependant, la consommation électrique globale de cette cellule est plus faible que quand on la fait fonctionner en mode électrolyse de l'eau comme montré sur la figure III.10.

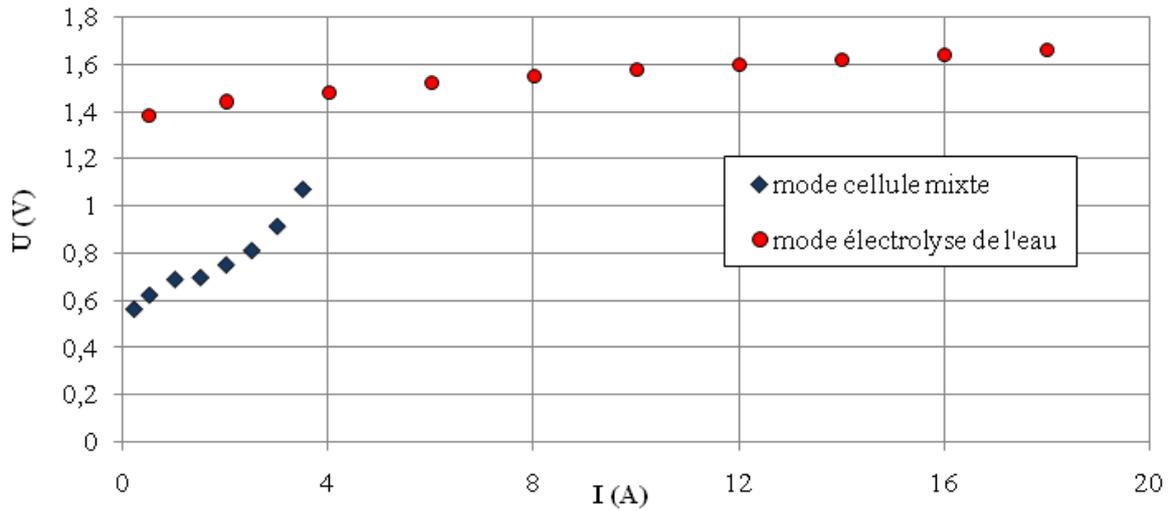


Figure III.10. Comparaison des performances de la cellule électrochimique pour les deux modes de fonctionnement étudiés.

La tension globale de la cellule mixte peut être calculée par:

$$U_{\text{cell}} = IR_{\text{ohm}} + \eta_a + |\eta_c| \quad (\text{III.19})$$

η_a et η_c sont les surtensions à l'anode et à la cathode respectivement, et IR_{ohm} la chute ohmique au sein de la cellule.

Pour toutes les expériences, la cathode a été alimentée en air, sauf pour quelques expériences où nous avons envisagé d'utiliser de l'oxygène pur. Cette dernière technique qui trouve son intérêt dans les piles à combustible en particulier pour certaines applications, présente ici quelques avantages, notamment une réponse plus dynamique de la cellule à une demande de courant et des performances nettement supérieures.

La Figure III.11 reporte la courbe de polarisation obtenue avec de l'oxygène pur.

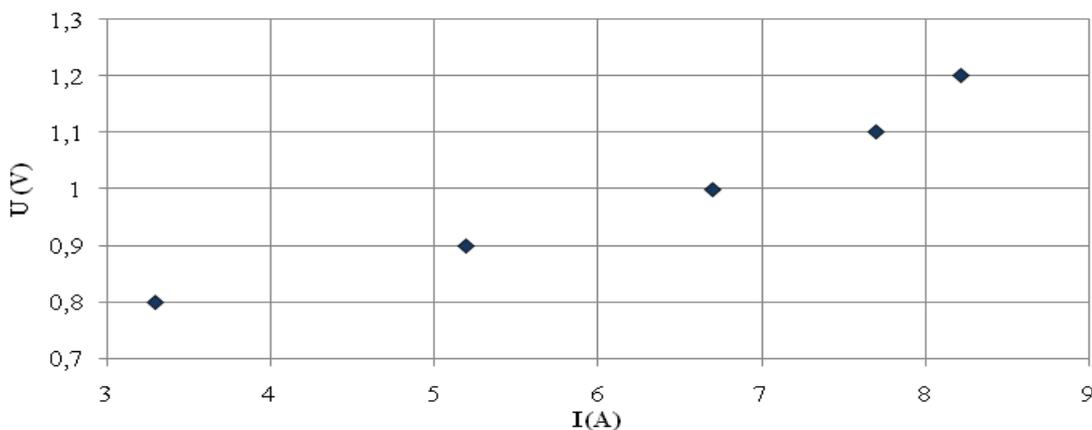


Figure III.11. Courbe de polarisation de la cellule électrochimique mixte alimentée en oxygène pur ($q_{O_2}=120 \text{ NmL/min}$).

Avec de l'oxygène pur, la réponse globale de la cellule est nettement meilleure ; des densités de courant plus élevées sont obtenues ce qui correspond à des productivités nettement meilleures. De plus, dans ce cas, on n'a pas d'éventuelle contamination par des polluants contenus dans l'air atmosphérique.

III.3.1. Influence de la température sur les performances

Lors des études expérimentales sur la cellule mixte, on fait varier la température de fonctionnement de la cellule ($T=55^{\circ}\text{C}$, $T=80^{\circ}\text{C}$). La cathode est alimentée par de l'air humidifié à 60 % d'humidité relative à la pression atmosphérique. Pour atteindre cette humidification, la température de l'humidificateur est maintenue à 55°C . Le débit d'air est maintenu constant à $100\text{NmL}/\text{min}$.

On reporte sur la Figure III.12 les profils des deux courbes de polarisation obtenues dans ces conditions.

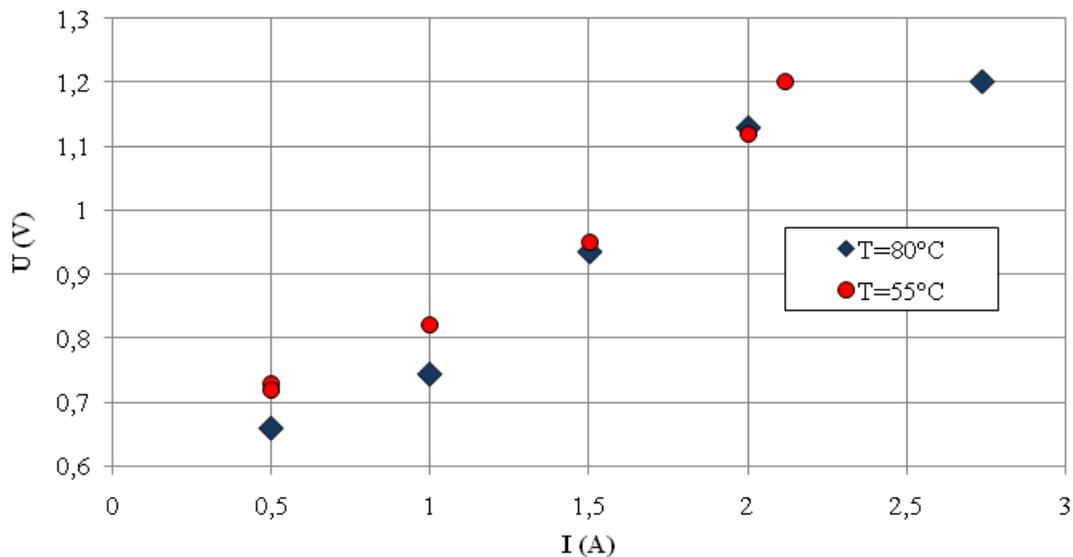


Figure III.12. Influence de la température sur les performances de la cellule mixte.

La température de fonctionnement de la cellule peut influencer en théorie sur les performances électriques de la cellule. En effet, les processus de transport ionique et les processus de transfert électronique sont des processus thermiquement activés. Plus la température est élevée, plus les irréversibilités diminuent. Ainsi, l'augmentation de la température de 55°C à 80°C doit permettre d'améliorer les performances de la cellule.

Sur les deux courbes de polarisation établies par chronoampérométrie on peut identifier trois zones :

- A faibles tensions (0,6 V-0,9 V), les densités de courants sont faibles et du même ordre de grandeur à 55°C et à 80°C . Les performances sont légèrement meilleures pour $T=80^{\circ}\text{C}$.

- Pour des tensions intermédiaires, on remarque que la réponse de la cellule en courant est indépendante de la température de fonctionnement.
- Les performances de la cellule semblent nettement meilleures si on augmente la température jusqu'à 80°C pour des tensions au-delà de 1,1 V.

Cependant, les courbes de polarisation ne donnent que des informations globales sur le rôle de la température sur les performances électriques de la cellule.

Comme la courbe de polarisation, les spectres d'impédance peuvent être affectés par la température. Les spectres d'impédance sont ainsi tracés pour un courant de $0,02 \text{ A cm}^{-2}$ et différentes températures dans le plan de Nyquist pour un balayage de fréquences de 10 kHz à 10 mHz comme reporté sur la Figure III.13.

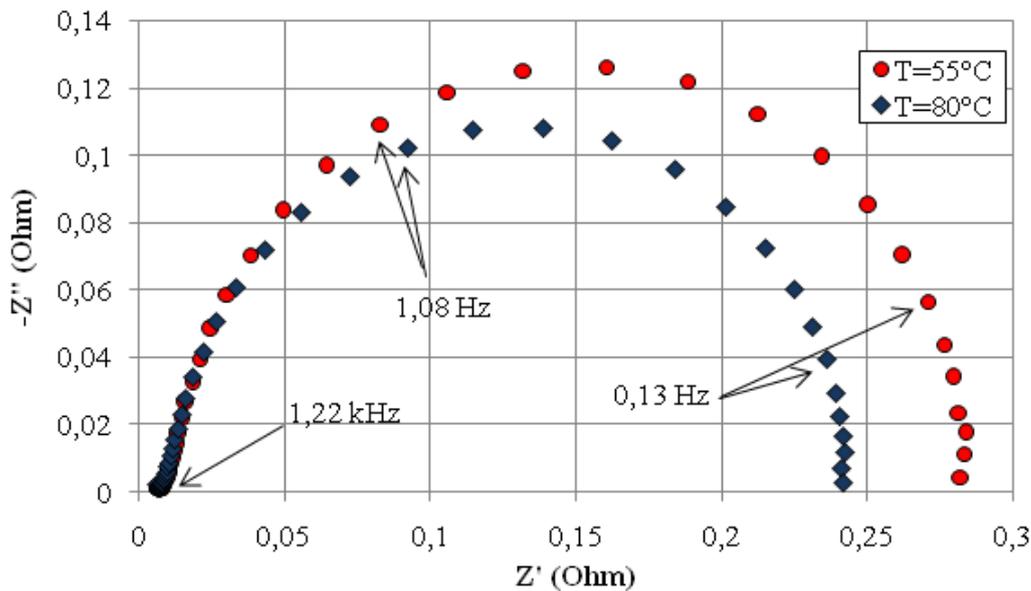


Figure III.13. Influence de la température sur les spectres d'impédance à $0,02 \text{ A cm}^{-2}$.

Sur les spectres, les hautes fréquences se situent à gauche et les basses fréquences, à droite. La résistance de la membrane correspond à la valeur de $\text{Re}(Z)$ pour $-\text{Im}(Z)=0$, aux hautes fréquences. La résistance totale, quant à elle, correspond à la valeur de $\text{Re}(Z)$ pour $-\text{Im}(Z)=0$, aux basses fréquences. Elle est égale à la somme de la résistance de la membrane et de la résistance de transfert de charge. La résistance de transfert est caractéristique des transferts électroniques aux interfaces. Cette dernière résistance diminue en faveur d'une augmentation de la température.

Quant à la résistance ohmique, elle est indépendante de la température et elle est constante durant le fonctionnement de la cellule. Elle est égale à $7 \cdot 10^{-3} \Omega$ environ (Figure III.14).

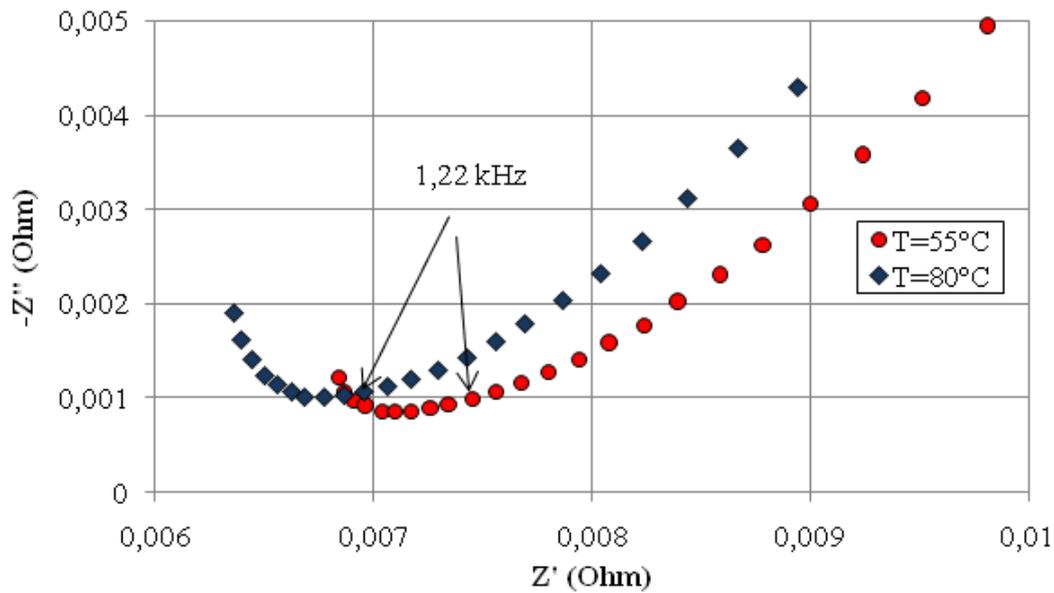


Figure III.14. Influence de la température sur la résistance ohmique.

Sur la Figure III.15, on reporte les performances électriques de la cellule électrochimique mixte pour une alimentation en air et en oxygène pur. A ces profils on associe les résultats obtenus par Langer [86] et Fujita [211] avec des cellules électrochimiques qui ressemblent à notre système.

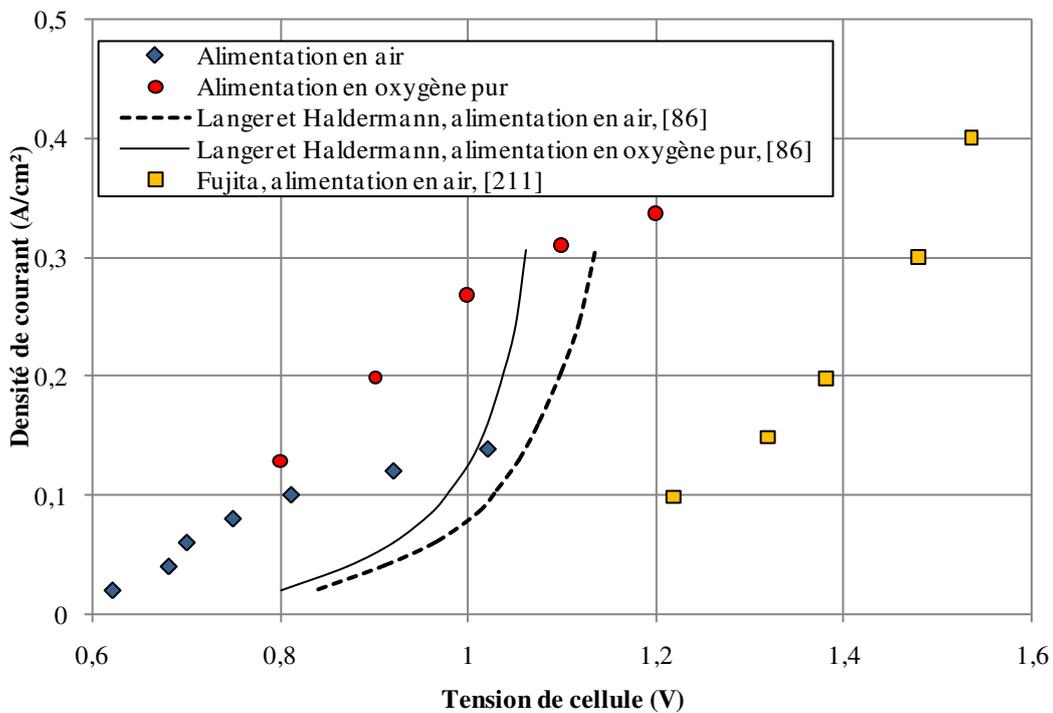


Figure III.15. Comparaison des performances de la cellule avec les résultats de la littérature.

Une première observation montre que toutes les courbes ont quasiment la même allure, c'est-à-dire que la densité de courant augmente avec le potentiel aux bornes de la cellule. Dans son étude, Langer observe des performances légèrement meilleures avec de l'oxygène pur. Le même constat est observé pour nos courbes, sauf que la différence est nettement plus importante avec un facteur 2. Pour des tensions de cellule comprises entre 0,8 V et 1 V, les densités de courant obtenues avec de l'air sont très proches de celles obtenues par Langer avec de l'air dans la même gamme de tension. Pour les tensions au-delà de 1 V, les performances de la cellule de Langer sont meilleures. Dans cette gamme, les densités de courant de notre système sont du même ordre de grandeur que les densités de courant de la cellule électrochimique de Fujita alimentée en air.

III.3.2. Effet du conditionnement sur les performances électriques

Lors de notre étude de la cellule mixte, on a testé deux assemblages membrane-électrodes AME du même lot de fabrication afin de garantir une reproductibilité des mesures. Le premier assemblage AME N°1 est testé directement en mode cellule mixte pour l'appauvrissement de l'oxygène de l'air. Les courbes intensité-tension obtenues de la cellule pour cet AME ont des performances médiocres, en ce sens qu'à même densité de courant, la tension de cellule est nettement plus élevée.

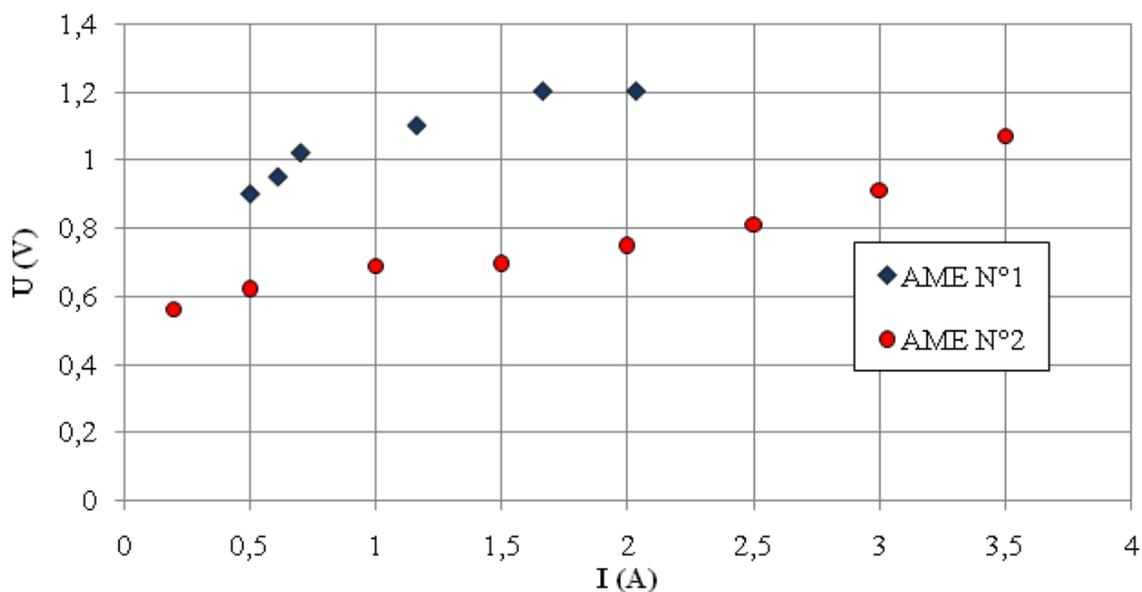


Figure III.16. Effet du conditionnement de l'AME sur les performances électriques de la cellule mixte.

Les assemblages membrane-électrodes sont destinés à un fonctionnement en électrolyse de l'eau. Selon les recommandations du fournisseur, un conditionnement de ces AME sous une tension de 2 V pendant 24h est requis pour avoir des rendements élevés, ce qui est le cas de l'AME N°2 dont les performances sont nettement améliorées par rapport à l'AME N°1.

III.4. Procédure d'extraction et d'analyse de gaz

III.4.1. Description générale de la procédure

L'extraction électrochimique de l'oxygène a été conduite pour plusieurs essais à densités de courant fixées. La tension de la cellule est limitée à 1,3 V comme expliqué ci-dessus.

En tenant compte de la loi de Faraday et de la teneur en oxygène contenue dans l'air ($y=0,21$), le flux d'air en entrée de la cellule électrochimique est suffisamment en excès pour tous les essais.

Le suivi de courant pour une tension de cellule fixée est effectué généralement pour des périodes allant de 4 heures à 24 heures pour certains cas afin que la tension de cellule soit suffisamment stable. La tension de cellule atteint une valeur stable au bout de 10 à 30 minutes pour la plupart des essais.

Les prélèvements du gaz sortant (appauvri en oxygène) de la cathode de la cellule électrochimique sont réalisés dans une poche de prélèvement de gaz en plastique de 400 cm² préalablement mise sous vide à l'aide d'une pompe. Cette procédure est répétée à 2 reprises afin d'éliminer tout le gaz contenu dans la poche et issu des mesures précédentes et afin d'éviter la moindre erreur sur la mesure de la quantité d'oxygène existante dans le gaz à analyser. La poche utilisée pour le prélèvement est équipée d'une vanne d'arrêt assurant l'étanchéité du système. Lorsque la poche est remplie, un volume de ce gaz est prélevé puis ensuite injecté automatiquement dans le chromatographe pour analyse.



Figure III.17. Schéma de la poche de prélèvement de gaz.

Le prélèvement s'effectue à la température ambiante (température de la poche de gaz) qui est inférieure à la température du gaz sortant de la cellule (généralement 80 °C). Des gouttelettes d'eau sont alors observées sur les parois de la poche dues à la condensation de la vapeur d'eau. Les températures ambiantes enregistrées durant les différentes expériences varient entre 19 °C et 27 °C. La pression de vapeur saturante de l'eau peut être calculée par la relation d'Antoine.

$$\log(P_{H_2O}) = 5,20389 - \frac{1737,93}{T_{amb} - 39,485} \quad (III.20)$$

où P_{H_2O} est la pression partielle de l'eau (Atm) et T_{amb} est la température ambiante enregistrée (K).

III.4.2. Préparation des mélanges étalons et analyse par μ GC

Une série de six gaz étalons est préparée à partir des mélanges azote-air dont les concentrations sont connues et qui sont comprises entre 10 et 21% *vol.* (Tableau III.2).

Tableau III.2. Données expérimentales pour le tracé de la courbe d'étalonnage.

Débit d'air consigne (Nml/min)	Débit d'air réel (Nml/min)	Débit d'azote consigne (Nml/min)	Débit d'azote réel (Nml/min)	% O ₂ étalon	Aire O ₂	Aire totale	Aire O ₂ / Aire totale	
200	206,3	30	34,43	0,18	1336,2	6098,9	0,219	
200	206,3	50	55,30	0,166	1254	6102,1	0,205	
200	206,3	100	107,87	0,138	1068,1	6072,9	0,176	
200	206,3	150	169,07	0,115	951,5	6058	0,157	
200	206,3	200	218,47	0,102	809,5	6041,8	0,134	
Air ambiant					0,21	1538,4	6120,4	0,251

La préparation de ces mélanges est réalisée avec une colonne à lit fixe telle que schématisée Figure III.18.

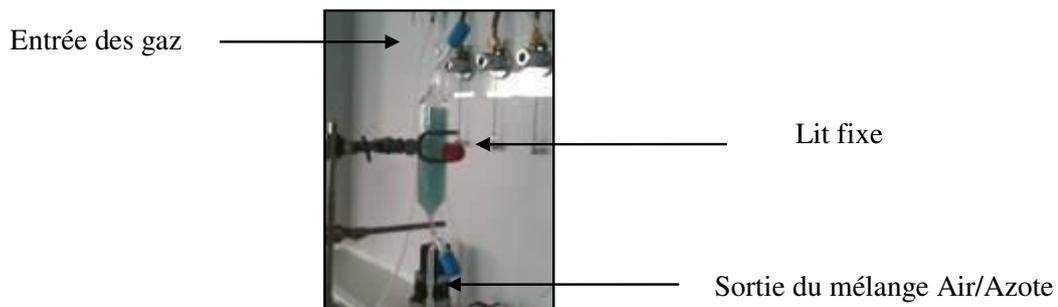


Figure III.18. Représentation du lit fixe utilisé pour la dilution de l'oxygène dans le mélange gazeux Air/Azote.

L'analyse des mélanges étalons permet d'établir une courbe d'étalonnage qui sera utile pour l'exploitation des résultats obtenus ultérieurement avec les gaz issus de la cellule électrochimique.

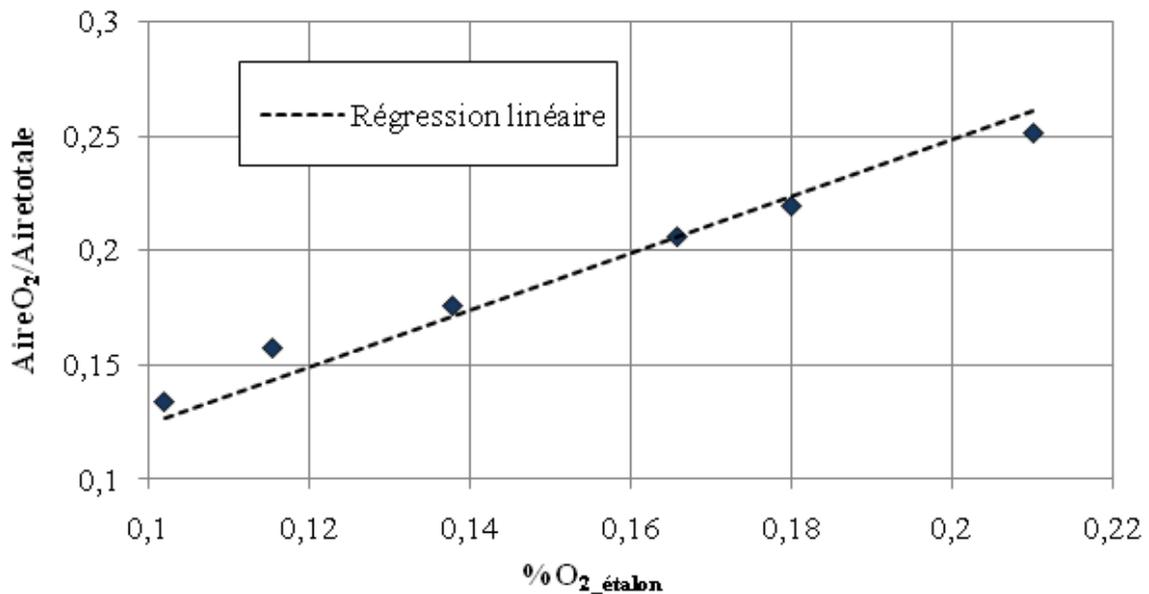


Figure III.19. Courbe d'étalonnage pour l'analyse des gaz par μ GC.

III.4.3. Modèle de l'extraction de l'oxygène

Un modèle simple permettant de prédire l'évolution du pourcentage d'oxygène à la sortie de la cathode en fonction du coefficient stœchiométrique a été établi à partir du bilan de matière suivant :

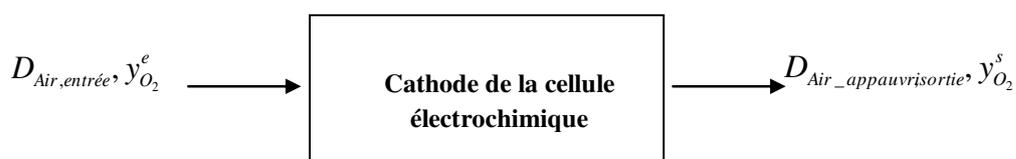


Figure III.20. Schéma du modèle pour l'extraction de l'oxygène.

Les paramètres d'entrée sont le débit molaire de l'air sec et le courant électrique consommé par la cellule. Les paramètres de sortie sont le débit molaire du gaz sortant de la cathode (air appauvri en oxygène) et la température de poche de gaz T_{amb} ; la quantité d'eau présente sur les parois de la poche de gaz est supposée en équilibre liquide-vapeur à la température ambiante calculée par la relation d'Antoine (III.20).

La cathode est le siège de la réaction électrochimique de réduction d'oxygène.



Par ailleurs, c'est la réaction de consommation de l'oxygène préalablement présent dans l'air ce qui conduit à un flux d'air appauvri en oxygène. Cette quantité consommée est déterminée par la loi de Faraday et ainsi le flux de sortie en oxygène s'écrit selon:

$$D_{\text{O}_2}^s = D_{\text{O}_2}^e - \frac{\Phi I}{4F} \quad (\text{III.22})$$

Φ est le rendement faradique lié à la réduction de l'oxygène et F est la constante de Faraday. Le débit molaire de l'oxygène à l'entrée de la cellule peut être donné par la relation (III.20):

$$D_{\text{O}_2}^e = D_{\text{air}}^e - D_{\text{N}_2}^e = y_{\text{O}_2}^e D_{\text{air}}^e \quad (\text{III.23})$$

$y_{\text{O}_2}^e$ est la fraction molaire de l'oxygène contenu dans l'air entrant la cellule ($y_{\text{O}_2}^e = 0,21$). La quantité d'oxygène présent dans le gaz appauvri est exprimée par la relation suivante:

$$y_{\text{O}_2}^s = \frac{D_{\text{O}_2}^s}{D_t^s} \quad (\text{III.24})$$

L'indice t signifie le nombre de moles total incluant l'azote, l'oxygène et la vapeur d'eau. Le débit total du gaz appauvri en oxygène est exprimé en fonction du débit d'air sec sortant de la cellule électrochimique et la fraction molaire de la quantité d'eau due à l'abaissement de la température de fonctionnement à la température ambiante de la poche de gaz.

$$D_t^s = \frac{D_{\text{air}}^s}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{amb}})} = \frac{D_{\text{air}}^e - \frac{\Phi I}{4F}}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{amb}})} \quad (\text{III.25})$$

La quantité d'oxygène consommée par la réaction de réduction est proportionnelle au courant consommé par la cellule électrochimique par la loi de Faraday. Le débit d'oxygène injecté à la cathode est toujours en excès. On définit λ comme coefficient stœchiométrique de l'oxygène. En supposant un rendement faradique égal à l'unité, la relation reliant le débit d'oxygène en entrée à λ devient:

$$D_{\text{O}_2}^e = y_{\text{O}_2}^e D_{\text{air}}^e = \lambda \frac{I}{4F} \quad (\text{III.26})$$

L'ensemble des équations établies permet de déterminer le rendement faradique du procédé d'appauvrissement de l'oxygène. Ce rendement peut être exprimé par (III.27).

$$\Phi = \lambda \frac{(1 - y_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{y_{\text{O}_2}^s}{y_{\text{O}_2}^e})}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{O}_2}^s} \quad (\text{III.27})$$

Pour un rendement faradique égal à 1, la fraction molaire de l'oxygène présent dans le gaz appauvri est exprimée en fonction de λ par la relation (III.28):

$$y_{O_2}^s = \frac{\lambda - 1}{\frac{\lambda}{y_{O_2}^e} - 1} (1 - y_{H_2O}) \quad (III.28)$$

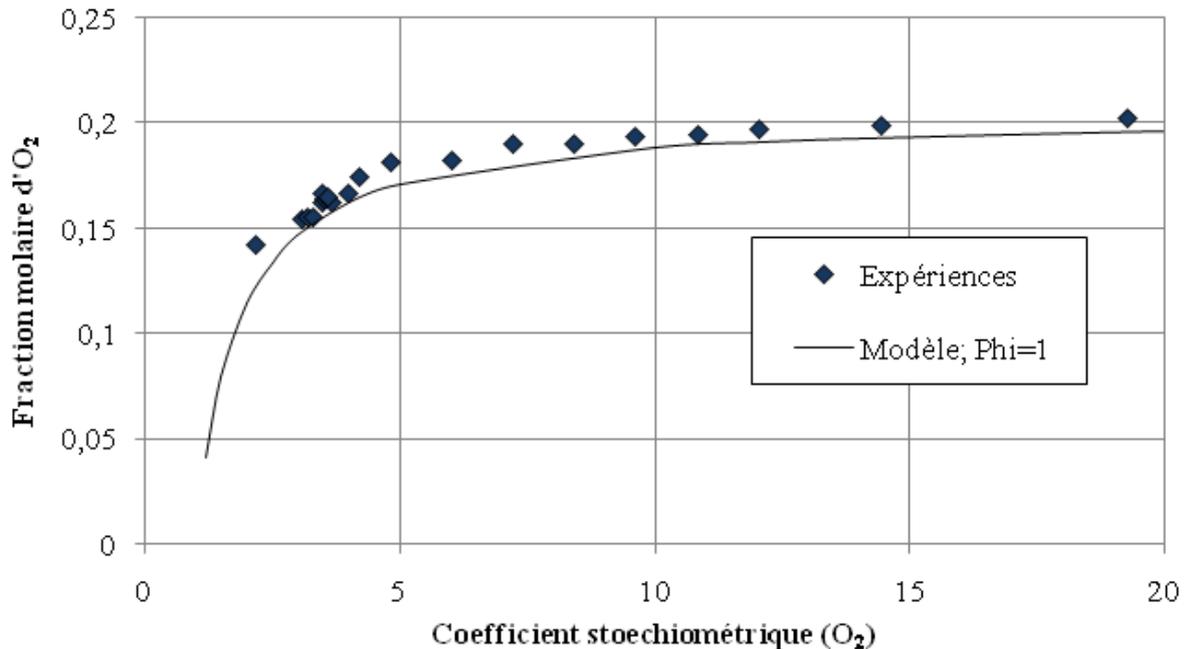


Figure III.21. Evolution de la fraction molaire de l'oxygène contenue dans le gaz en fonction du coefficient stœchiométrique.

Les fractions molaires expérimentales de l'oxygène contenu dans le flux gazeux sortant de la cathode sont données par analyse chromatographique. Nous superposons alors à ces résultats les prévisions fournies par notre modèle pour une gamme de coefficient stœchiométrique allant jusqu'à 20 comme reporté sur la Figure III.21. L'accord modèle-expérience est très satisfaisant, bien que l'on puisse noter une légère différence entre les variations théoriques et expérimentales. Cette différence suppose un rendement faradique légèrement en dessous de l'unité.

Pour des valeurs de λ au-delà de 15, correspondant à un large excès d'oxygène, le gaz sortant de la cathode est quasiment de l'air. La consommation en oxygène est très réduite. Au contraire, la fraction d'oxygène consommée est importante pour un faible excès d'air introduit.

La fraction molaire d'oxygène à la sortie est du même ordre de grandeur que celle introduite notamment pour les coefficients stœchiométrique élevés, correspondant à un faible appauvrissement. Un calcul d'incertitude sur le rendement faradique permet de quantifier la précision que l'on peut attendre sur cette grandeur importante, notamment parce que la différence entrée-sortie du titre molaire en oxygène peut être inférieure au pourcent dans certains cas : ceci est présenté dans ce qui suit.

III.4.4. Rendement faradique et calcul d'incertitude

Le rendement faradique de la consommation d'oxygène est important pour évaluer la capacité de la cathode à consommer de l'oxygène. La relation (III.27) montre que le rendement faradique Φ dépend du coefficient stœchiométrique λ , de la fraction molaire d'oxygène en sortie $y_{O_2}^s$ et de la teneur en eau présente dans le gaz appauvri y_{H_2O} . Il est possible de calculer la fonction différentielle $d\Phi$ en fonction des différentielles des trois variables ($\lambda, y_{O_2}^s, y_{H_2O}$).

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda}\right)d\lambda + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y_{O_2}^s}\right)dy_{O_2}^s + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y_{H_2O}}\right)dy_{H_2O} \quad (III.29)$$

Pour déterminer l'incertitude sur le rendement faradique on procède comme suit. La dérivation de cette fonction par rapport à ces variables permet d'aboutir à :

$$\frac{d\Phi}{\Phi} = \frac{d\lambda}{\lambda} + \frac{dy_{O_2}^s}{y_{O_2}^s} \left[y_{O_2}^s \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{Ay_{O_2}^e} \right) \right] + \frac{dy_{H_2O}}{y_{H_2O}} \left[y_{H_2O} \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A} \right) \right] \quad (III.30)$$

Dans la relation (III.30), les deux termes A et B sont exprimés selon : $A = (1 - y_{H_2O} - \frac{y_{O_2}^s}{y_{O_2}^e})$ et

$$B = (1 - y_{H_2O} - y_{O_2}^s).$$

Le coefficient stœchiométrique de l'oxygène λ dépend du débit d'air injecté à la cathode. L'erreur relative liée à ce paramètre est liée à l'erreur relative du débit d'air selon le constructeur du débitmètre (Brooks). L'incertitude relative du débitmètre massique vaut approximativement 1% et elle peut donc être estimée selon :

Pour les débits d'air tels que $Q_{air}^e < 0,02Q_{air}^{max}$, on a :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta Q_{air}^e}{Q_{air}^e} = 1\% \frac{0,02Q_{air}^{max}}{Q_{air}^e} \quad (III.31)$$

Et pour les débits d'air $Q_{air}^e > 0,02Q_{air}^{max}$, l'incertitude relative de λ devient :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta Q_{air}^e}{Q_{air}^e} = 1\% \quad (III.32)$$

Pratiquement, la gamme de débit d'air utilisé est [20 Nml/min, 200 NmL/min], l'incertitude relative du coefficient stœchiométrique se situe dans l'intervalle [3-10%].

Pour analyser la teneur de l'oxygène contenue dans le gaz sortant de la cellule électrochimique mixte, trois mesures par μGC sont réalisées pour chaque essai. L'erreur relative de ces mesures est estimée à 1%.

$$\frac{\Delta y_{O_2}^s}{y_{O_2}^s} = 1\% \quad (III.33)$$

Enfin, la détermination de l'incertitude relative de la fraction molaire de la vapeur d'eau consiste à déterminer l'erreur relative par rapport à la température ambiante. Pour une erreur de 1°C autour de la valeur moyenne de la température (55°C) de l'humidificateur, on peut montrer que cette incertitude est estimée de 4,5% par la loi d'Antoine (III.20).

$$\frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}} = 4,5\% \tag{III.34}$$

Ainsi, la sommation de l'ensemble des incertitudes relatives engendre une incertitude relative globale sur le rendement faradique qu'on estime entre 2 % et 30 %: l'incertitude la plus forte est pour des valeurs élevées de λ .

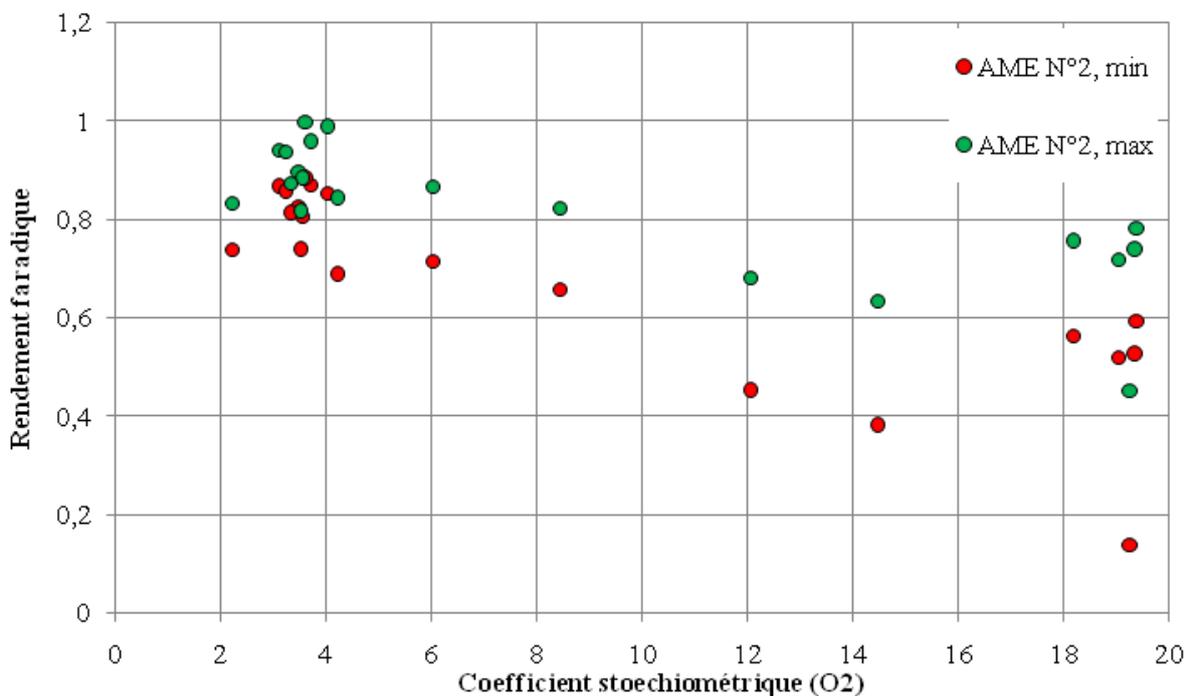


Figure III.22. Evolution du rendement faradique en fonction du coefficient stœchiométrique (AME N°2).

Le coefficient stœchiométrique exerce une influence négative sur l'efficacité de la cellule à consommer de l'oxygène. Le rendement faradique diminue significativement si le débit d'air injecté à la cathode est trop grand. On obtient des rendements optimaux (proche de l'unité) pour des valeurs de λ inférieures à 5. Inversement, le courant électrique consommé par la cellule mixte favorise l'appauvrissement de l'oxygène de l'air. Le rendement faradique augmente régulièrement avec la densité de courant en dessous de 0,05 A/cm² pour se stabiliser entre 80 et 100 % au delà de cette valeur (Figure III.23). En effet, pour des densités de courant au-delà de 0,15 A/cm², la consommation en oxygène devient importante et les rendements faradiques atteignent pratiquement l'unité.

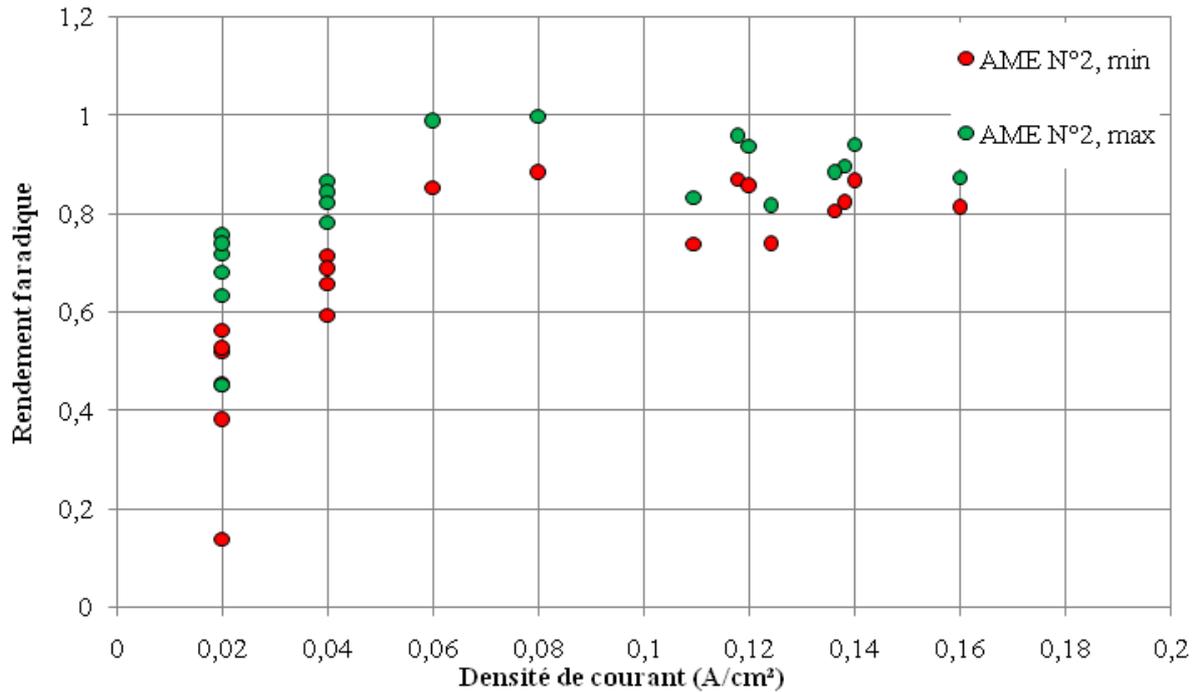


Figure III.23. Evolution du rendement faradique avec la densité de courant (AME N°2).

Les deux figures montrent qu'il est difficile de séparer l'influence du coefficient stœchiométrique λ et la densité de courant sur le rendement faradique de la cellule. Cette dispersion apparente est principalement causée par l'incertitude dans la détermination du rendement faradique, mais aussi par l'influence combinée de ces deux paramètres sur le rendement.

III.4.5. Effet du conditionnement de l'AME sur le rendement faradique

Comme nous l'avons vu précédemment, les performances globales (intensité, tension) de la cellule sont influencées par le conditionnement de l'assemblage membrane-électrodes. L'efficacité de la cellule en terme de consommation d'oxygène de l'air est affectée si l'AME ne subit pas de conditionnement préalable en mode électrolyse de l'eau (AME N°1), comme on voit dans la Figure III.24. On peut s'interroger sur la signification de ces rendements sensiblement supérieurs à l'unité dans des opérations électrochimiques de longue durée. Produit-on dans ce cas du peroxyde d'hydrogène, avec seulement deux électrons échangés ? En fait, pour l'assemblage N°1, les essais ont été réalisés sur des durées plus courtes, et surtout avec des densités de courant faibles, ce qui fait que les flux de production étaient nettement plus faibles. Dans les faits, nous n'avons pas observé de formation de peroxyde, ni de phénomène de corrosion particulier pendant ces essais après des analyses des échantillons pris à la sortie de la cellule.

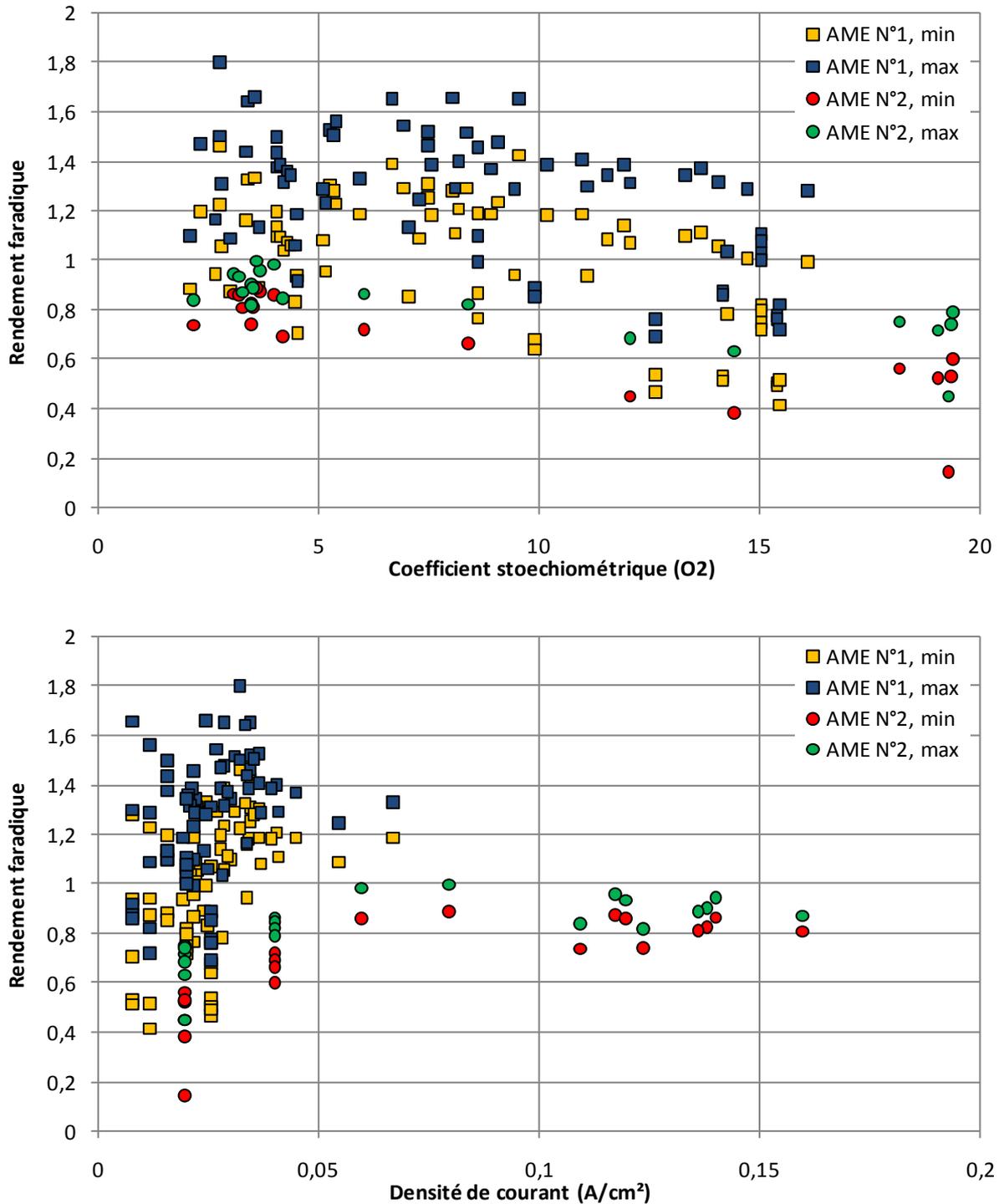


Figure III.24. Effet du conditionnement de l'AME sur le rendement faradique en fonction du coefficient stœchiométrique (en haut) et de la densité de courant (en bas).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériel constituant notre banc d'essai. Il s'agit d'une cellule électrochimique fonctionnant en électrolyseur de l'eau et principalement en

cellule destinée à extraire l'oxygène de l'eau. Les méthodes électrochimiques pour la caractérisation de notre cellule électrochimique dans les deux modes de fonctionnement sont également abordées. Ces méthodes sont indispensables pour la caractérisation et la validation expérimentale du procédé d'appauvrissement en oxygène. La température et le conditionnement de l'assemblage membrane-électrodes exercent un effet sur les performances électriques de la cellule électrochimique. Pour l'extraction de l'oxygène à la sortie de la cathode, le calcul du rendement faradique est déterminant pour évaluer le succès de ce procédé. Ce paramètre lié, simultanément, à la stœchiométrie en oxygène et au courant est très sensible à l'état de l'AME. Dans le cas où l'AME est conditionnée de façon adéquate (fonctionnement en mode électrolyse de l'eau au départ), des rendements faradiques proches de l'unité sont obtenus surtout pour des densités de courant au-delà de 0,05 A/cm².

Chapitre IV :
Etude cinétique des réactions
électrochimiques

|| Sommaire

Introduction.....	104
IV.1. Etude expérimentale de la cinétique des réactions mises en jeu dans la cellule d'électrolyse.....	104
IV.1.1. Performances de la cellule d'électrolyse.....	105
IV.1.2. Détermination des paramètres cinétiques des réactions mises en jeu.....	106
IV.1.2.1. Exploitation des courbes intensité-potentiel.....	107
IV.1.2.1.a. Tension thermodynamique et thermoneutre.....	107
IV.1.2.1.b. La chute ohmique.....	109
IV.1.2.1.c. La surtension d'activation totale.....	110
IV.1.2.1.d. La surtension d'activation de la réaction de dégagement d'hydrogène...	110
IV.1.2.1.e. La surtension d'activation de la réaction de dégagement d'oxygène.....	111
IV.1.2.2. Exploitation des spectres d'impédance.....	113
IV.2. Etude expérimentale de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène	119
IV.2.1. Exploitation des courbes intensité-potentiel.....	120
IV.2.2. Exploitation des spectres d'impédance.....	122
Conclusion.....	127

Chapitre IV

Etude cinétique des réactions électrochimiques

Introduction

Le chapitre précédent a été consacré à la présentation de notre système et de son fonctionnement en tant qu'électrolyseur d'eau ou réacteur d'appauvrissement de l'air en oxygène. Il s'agit à présent d'étudier les cinétiques des réactions électrochimiques mises en œuvre, en l'occurrence dégagement d'hydrogène à la cathode et d'oxygène à l'anode, ou bien réduction de l'oxygène gazeux à la cathode et dégagement d'oxygène à l'anode. A l'aide de techniques électrochimiques telles que potentiométrie/ampérométrie en régime permanent ou spectroscopie d'impédance, nous avons tenté de caractériser les cinétiques des trois réactions mentionnées ci-dessus par une densité de courant d'échange et une pente de Tafel, selon un formalisme électrochimique classique.

De manière plus précise, dans le cas où la cellule fonctionne en tant qu'électrolyseur de l'eau, la première réaction étudiée est le dégagement d'hydrogène dont la cinétique électrochimique est relativement bien connue. Les résultats expérimentaux permettent de proposer une loi cinétique de dégagement d'oxygène.

Puis, pour le deuxième mode de fonctionnement de la cellule, la cinétique de dégagement d'oxygène déterminée précédemment sera utilisée dans la caractérisation électrochimique de la cellule: les courbes intensité potentiel et le comportement électrochimique global de la cellule d'appauvrissement en oxygène d'un flux d'air seront interprétées en tenant compte de la cinétique de la réaction anodique, ce qui, par soustraction permettra d'estimer la cinétique de réduction d'oxygène sur la cathode de technologie PEM de la cellule mixte.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux méthodes différentes : la première se base sur les tensions mesurées en régime permanent (exploitation des courbes de polarisation), l'autre utilise les paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance. Les valeurs sont extraites de diverses manipulations que nous décrivons au cours de ce chapitre.

IV.1. Etude expérimentale de la cinétique des réactions mises en jeu dans la cellule d'électrolyse

Durant cette étude, le banc d'essai fonctionne en mode électrolyse de l'eau liquide. L'anode est alimentée par l'eau déminéralisée et est le siège du dégagement d'oxygène. La cathode est alimentée par un flux modéré d'azote et elle est le siège d'un dégagement gazeux d'hydrogène.

De manière analogue à ce qu'on a fait dans le chapitre III, le suivi de l'évolution du courant ou de la tension au cours du temps (afin d'atteindre le régime permanent) permet d'obtenir la

caractéristique courant-tension de la cellule d'électrolyse et permettra ainsi d'évaluer les performances d'une telle cellule PEM.

IV.1.1. Performances de la cellule d'électrolyse

Dans un premier temps, nous avons relevé les points (tension et courant) après une stabilisation de la tension suite à un changement de la consigne de courant : dans le cas présent, chaque plateau de courant a été relevé une dizaine de minutes après l'atteinte du régime permanent. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.1.

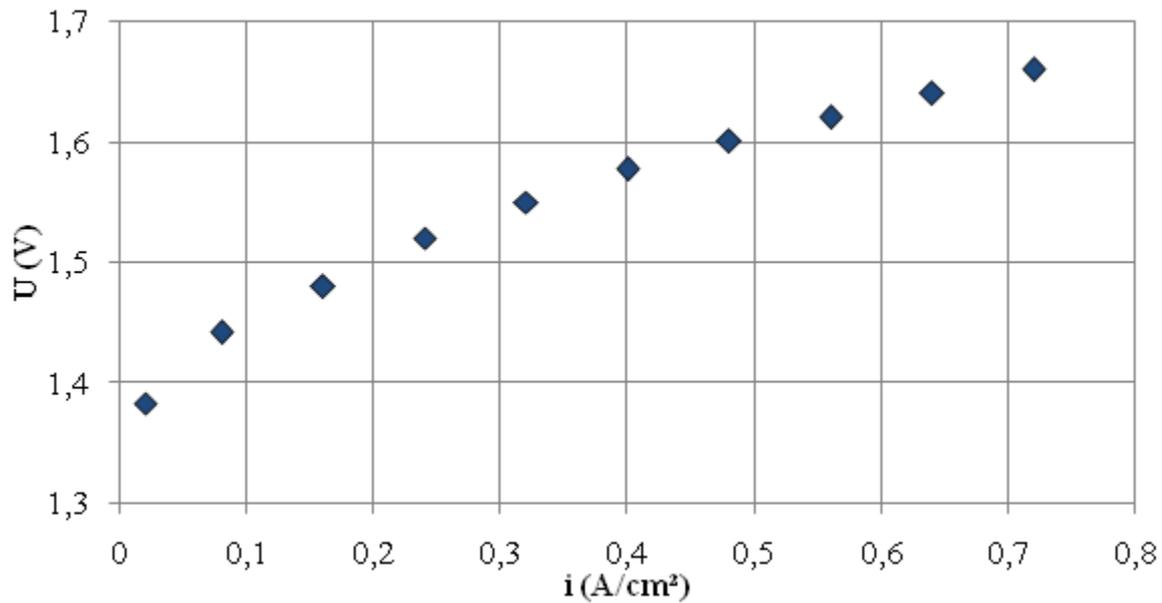


Figure IV.1. Courbe de polarisation de la cellule d'électrolyse à 80°C établie par palier de densité de courant pendant dix minutes.

En pratique, le passage de courant dans la cellule entraîne un certain nombre d'irréversibilités dues aux résistances au transport de protons ou bien au transfert de charges aux interfaces qui se traduisent par l'apparition de surtensions notées η (en volts) aux deux interfaces électrode-électrolyte et d'un terme de chute ohmique dans l'électrolyte. La surtension totale η_{cell} de la cellule est la somme des surtensions anodique η_a et cathodique η_c . Ces différentes surtensions dépendent de la densité de courant i :

$$\eta_{\text{cell}}(i) = \eta_a(i) + \eta_c(i) \quad (\text{IV.1})$$

Le terme de chute ohmique dans l'électrolyte est donné par le produit de la résistance de l'électrolyte R_{ohm} et de la densité de courant: $R_{\text{ohm}} \cdot i$.

En pratique, l'électrolyse de l'eau doit être réalisée à une densité de courant aussi élevée que possible pour réduire les coûts d'investissement. Compte tenu de la faible épaisseur de l'espace inter-électrode, il est possible d'atteindre des densités de courant de plusieurs ampères par centimètre carré avec des catalyseurs performants aux électrodes. La Figure IV.2 montre

l'allure des courbes courant-tension caractéristiques de notre cellule d'électrolyse sur membrane acide pour un AME Pt/Nafion/Ir, à différentes températures de fonctionnement : les points ont été obtenus pendant des essais de longue durée (au moins 24 h).

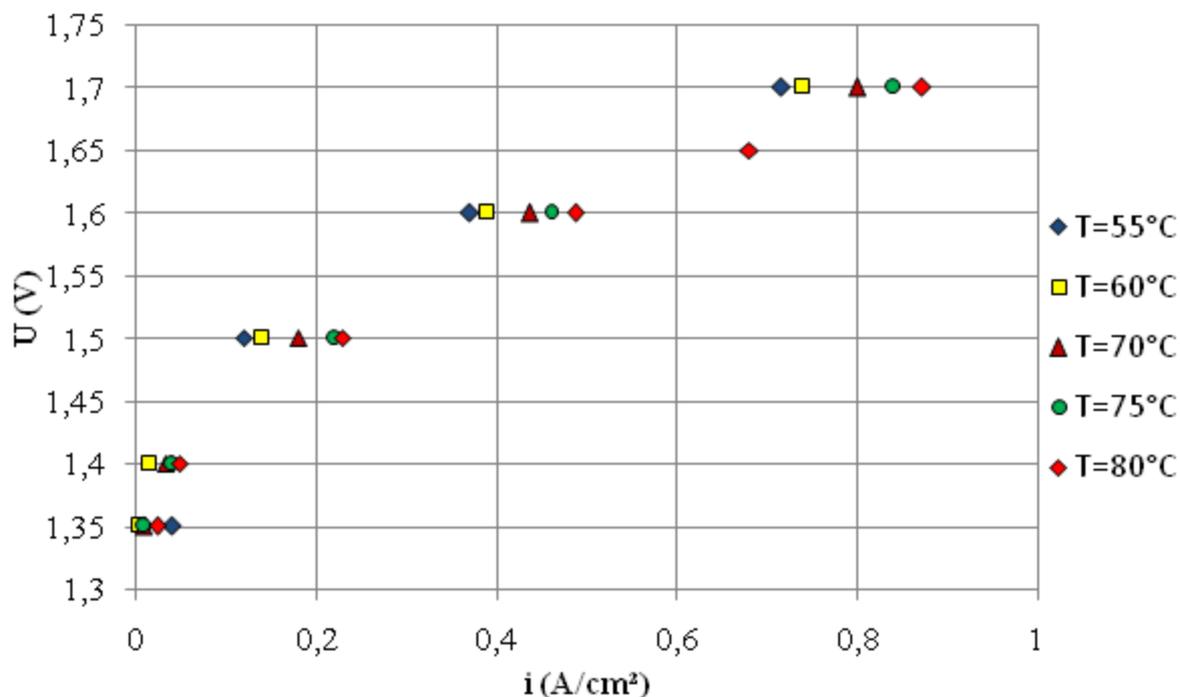


Figure IV.2. Courbes de polarisation de la cellule d'électrolyse à différentes températures.

Généralement, la température maximale dans un électrolyseur à membrane acide reste voisine de 100°C, même lors d'un fonctionnement sous pression. La raison de cette limitation vient de ce que, au-dessus de 100°C, les membranes perfluorosulfonées de type Nafion qui sont habituellement utilisées comme électrolyte solide commencent à perdre leur tenue mécanique. Même si un fonctionnement au delà de 100 °C serait envisageable, cela se ferait au détriment de la durée de vie des assemblages membrane-électrodes (AME).

D'après la Figure IV.2, dans la plage de températures étudiée, 80°C est la température de fonctionnement de la cellule d'électrolyse permettant les tensions les plus modérées à densité de courant donnée.

IV.1.2. Détermination des paramètres cinétiques des réactions mises en jeu

Dans la cellule d'électrolyse, rappelons que deux réactions électrochimiques sont mises en jeu. La cathode est siège de la réaction de dégagement d'hydrogène sur le Pt et l'anode est siège du dégagement d'oxygène sur l'Ir. Notre étude de ces deux réactions consiste à déterminer les différents paramètres cinétiques (surtensions, résistances de transfert de charge,...). Pour ce faire, nous abordons deux méthodes. La première méthode consiste en l'exploitation des courbes de polarisation (ou courbes intensité-potentiel) et la deuxième méthode repose sur l'exploitation des spectres d'impédance relevés.

IV.1.2.1. Exploitation des courbes intensité-potentiel

La tension globale d'électrolyse se décompose en quatre termes principaux :

- La tension thermodynamique d'électrolyse U_0 .
- La chute ohmique dans l'AME
- La surtension cathodique
- La surtension anodique

L'exploitation des courbes intensité-potentiel consiste à relever, en premier lieu, les courbes brutes. Dans notre cas d'étude, on s'intéresse à la courbe de polarisation obtenue à 80°C (température optimale de l'électrolyse PEM de l'eau). La tension thermodynamique d'électrolyse et la chute ohmique peuvent être mesurées aisément à partir des données expérimentales pour la tension thermodynamique (pressions, températures) et à partir des spectres d'impédance brutes qui servent à estimer la chute ohmique. Ensuite, la somme des surtensions d'activation est déduite après déduction de la tension thermodynamique et de la chute ohmique. Afin de séparer les deux termes de cette surtension on peut exploiter les données de la littérature pour estimer la surtension d'activation de dégagement d'hydrogène à la cathode (cf. chapitre II) et déduire enfin la surtension liée au dégagement d'oxygène à la cathode.

IV.1.2.1.a. Tension thermodynamique et thermoneutre

La tension réversible encore appelée tension théorique aux bornes d'un électrolyseur est donnée par la relation:

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{IV.2})$$

où ΔG représente l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs de la réaction d'électrolyse de l'eau conduisant à la formation d'hydrogène et d'oxygène, F est la constante de Faraday (96487C/mol), $n=2$ correspond au nombre d'électrons échangés lors de la réaction impliquant la consommation d'une mole d'eau.

Comme dans tout composant électrochimique, seule l'énergie libre de la réaction ΔG peut se transformer en électricité (mode pile à combustible) ou réciproquement (mode électrolyse) comme le traduit mathématiquement l'équation (IV.2). La différence d'énergie est échangée sous forme de chaleur avec l'environnement.

Lorsque la densité de courant est telle que la surtension de la cellule η_{cell} atteint la valeur:

$$2F(\eta_{\text{cell}} + R_e * i) = T\Delta S = \Delta H_d - \Delta G_d \quad (\text{IV.3})$$

La tension de cellule correspond à la tension thermoneutre, si ΔG_d et ΔH_d représentent respectivement les variations globales d'enthalpie libre et d'enthalpie dans la cellule, c'est-à-dire intégrant les deux électrodes. ΔS_d est, quant à elle, la variation globale d'entropie dans la réaction électrochimique, intégrant les réactions se produisant aux deux électrodes. Dans ces conditions il n'est alors pas besoin de transférer de la chaleur du milieu extérieur vers le système car celle-ci est directement fournie par l'énergie électrique dissipée dans la cellule.

C'est pour cela que ce point de fonctionnement particulier est appelé tension thermoneutre U_{th} qui est définie par:

$$U_{th}(T,P) = \frac{\Delta G_d}{2F} + \frac{\Delta S_d}{2F} = \frac{\Delta H_d}{2F} \quad (IV.4)$$

La tension réversible dans des conditions réelles dépend des pressions des réactifs et produits présents dans l'empilement cellulaire et de la température de fonctionnement selon la loi de Nernst:

$$U_{rev} = U_{rev}^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{0.5} P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (IV.5)$$

Avec P_{H_2O} , P_{H_2} et P_{O_2} sont respectivement les pressions partielles de l'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène exprimées en atmosphère. U_{rev}^0 est ici la tension réversible dans les conditions standard de pression mais à la température T . Cette tension peut être calculée suivant la formule numérique suivante:

$$U_{rev}^0 = 1,229 - 0,9 * 10^{-3} (T - 298) \quad (IV.6)$$

T est la température d'électrolyse (en Kelvin). Dans ce qui suit, on présentera les détails de calcul permettant de déterminer la tension réversible liée à notre cellule d'électrolyse.

A la cathode, siège de la réaction d'évolution d'hydrogène HER (Hydrogen Evolution Reaction), on fait passer un faible débit d'azote (généralement inférieur ou égal à 40 mln/min) afin de favoriser l'évacuation de l'hydrogène gazeux. Le débit molaire d'hydrogène produit est une fonction directe du courant (I) consommé aux bornes de la cellule d'électrolyse selon la relation de Faraday:

$$D_{H_2} = \frac{I}{2F} (\text{mol.s}^{-1}) \quad (IV.7)$$

La pression partielle de l'hydrogène est exprimée par la relation (IV.8).

$$P_{H_2} = \frac{D_{H_2}}{D_{H_2} + D_{N_2}} P_t \quad (IV.8)$$

Dans le compartiment anodique, la pression totale qui règne est la pression atmosphérique. On note que la présence de l'eau sous forme vapeur est fortement dépendante de la température de fonctionnement et de l'oxygène (Oxygen Evolution Reaction, OER). Le calcul de la pression de la vapeur d'eau est effectué à l'aide de la loi d'Antoine :

$$\log(P_{H_2O}) = 5,20389 - \frac{1737,93}{T - 39,485} \quad (IV.9)$$

Si P est en Atmosphère et T est en Kelvin. La pression de l'oxygène est ainsi déduite de la différence entre cette pression et la pression atmosphérique.

La détermination de la tension réversible qui, en fonction de la température d'électrolyse et le courant électrique consommée par la cellule électrochimique, est indispensable pour la détermination des différents paramètres cinétiques des réactions électrochimiques mise en jeu à la cathode (HER) et à l'anode (OER). Ce terme est, en effet, pris en compte lors de l'exploitation des différentes courbes intensité-tension afin de déduire la surtension d'activation totale. Par ailleurs, la détermination du deuxième terme (chute ohmique) de la tension d'électrolyse est possible soit par calcul analytique soit par exploitation des spectres d'impédance.

Généralement, la tension d'équilibre dépend de la température. Dans notre étude, ce terme dépend de plus de la densité de courant puisque l'hydrogène est dilué dans l'azote.

IV.1.2.1.b. La chute ohmique

La chute ohmique η peut être exprimée, selon la loi d'Ohm, par l'expression suivante:

$$\eta = I * R_{ohm} \quad (\eta \text{ en V}) \quad (IV.10)$$

I (en A) représente le courant traversant la cellule électrochimique et R_{ohm} (Ω) est la résistance ohmique totale de la cellule. Cette résistance comprend la résistance des fils, des constituants de la cellule (plaques bipolaires, collecteurs de courant, GDL,...) et aussi la résistance de l'assemblage membrane-électrodes. Généralement, la résistance de l'AME est plus grande que les autres résistances, c'est pourquoi la résistance ohmique est encore souvent associée à la résistance de l'électrolyte. Dans la littérature, on trouve plusieurs relations empiriques permettant de déduire la résistance ohmique de l'AME. Dans notre étude, il est préférable de considérer la résistance ohmique totale intégrant membranes et autres composants, et qui est donc déterminée à partir des spectres d'impédance représentés dans le diagramme de Nyquist.

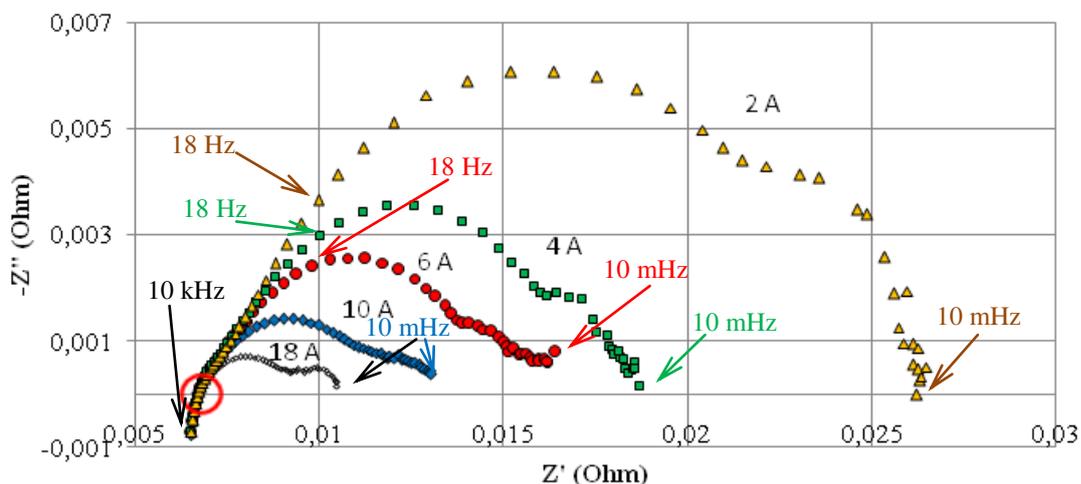


Figure IV.3. Spectres d'impédance de la cellule fonctionnant en électrolyseur d'eau à différents courants ($T=80^{\circ}\text{C}$).

La Figure IV.3 présente quelques exemples de spectres d'impédance de la cellule d'électrolyse à différents courant et à $T=80^{\circ}\text{C}$. L'intersection avec l'axe des abscisses de l'arc à hautes fréquences est représentative de la résistance ohmique totale de la cellule électrochimique. On

remarque que cette résistance demeure constante à 5% près malgré la large gamme de courant imposée. Elle sera prise égale à $0,007 \Omega$ pour le reste des calculs.

IV.1.2.1.c. La surtension d'activation totale

La détermination de l'évolution du potentiel réversible et de la chute ohmique en fonction de la densité de courant permet de déduire la variation de la somme des surtensions anodique et cathodique telle que représentée sur la Figure IV.4 pour une température de fonctionnement de 80°C .

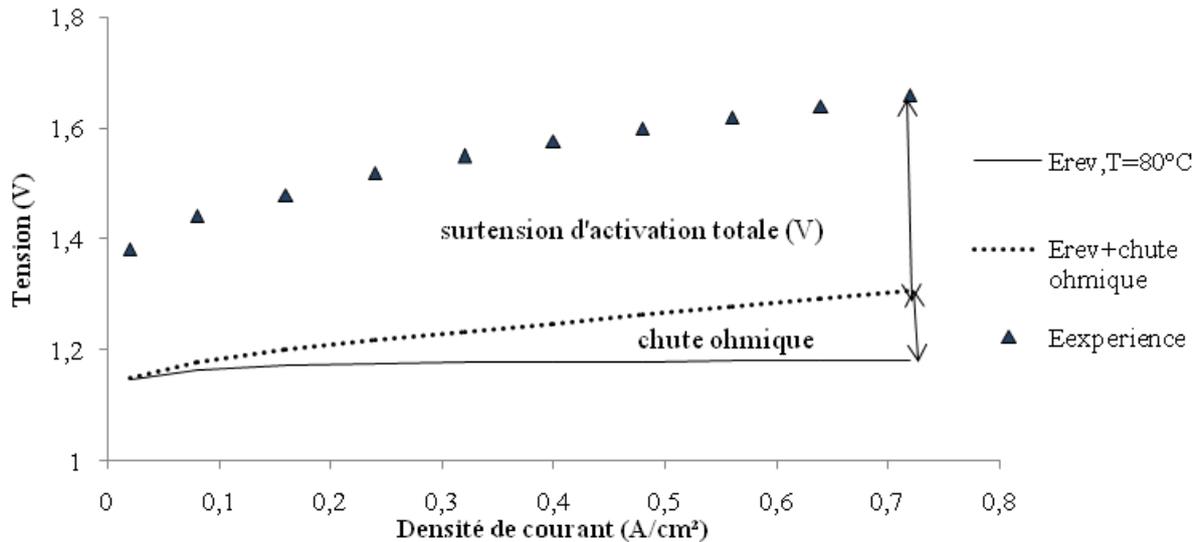


Figure IV.4. Tension de cellule et irréversibilités pour l'électrolyse de l'eau dans la cellule à $T=80^\circ\text{C}$.

Il apparaît clairement que la surtension d'activation c'est-à-dire la somme $\eta_a + |\eta_c|$ totale est la principale source d'irréversibilité. Dans le reste du calcul, la différenciation entre la contribution anodique et la contribution cathodique en termes de pertes sera effectuée. La chute ohmique est relativement peu importante, même à fortes densités de courant (70 mV à $1 \text{ A}/\text{cm}^2$).

IV.1.2.1.d. La surtension d'activation de la réaction de dégagement d'hydrogène

Nous avons établi dans le chapitre II une loi numérique permettant de prédire la variation de la surtension d'activation liée au dégagement de l'hydrogène à la cathode avec la densité de courant à partir des travaux de la littérature. La synthèse des différentes lois, pour le dégagement d'hydrogène, issues de la littérature nous a aidés dans notre étude de cette réaction. En effet, l'étude bibliographique de la surtension de la HER a montré que la pente « moyenne » entre $0,01$ et $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ serait de l'ordre de grandeur de $60 \text{ mV}/\text{décade}$, selon le formalisme adapté par Tavares [142], alors que les résultats de Conway [143] et de Quaino [144] tendraient davantage avec une pente globale de $40 \text{ mV}/\text{décade}$. Les travaux de Tavares avaient été analysés en termes de taux de recouvrement de la surface de Pt puis de surtension à la cathode à 80°C en fonction de la densité de courant, comme le présente la relation IV.11.

$$\eta_{\text{fitting}} = 0,06 + 0,040 \log(i) + 0,065 * i^{0,8} \quad (\text{IV.11})$$

Cette loi sera par la suite utilisée pour la déduction de la surtension anodique liée au dégagement d'oxygène, dernier terme de la tension d'électrolyse à déterminer.

IV.1.2.1.e. La surtension d'activation de la réaction de dégagement d'oxygène

Comme nous l'avons fait pour le cas de dégagement d'hydrogène, le recours aux données issues de littérature est important pour évaluer la cinétique du dégagement d'oxygène, comme nous l'avons vu dans la chapitre II. La compilation des différentes sources bibliographiques est présentée dans la Figure IV.5, avec nos valeurs expérimentales de tension de cellule issues de la Figure IV.1. On remarquera un bon accord qualitatif entre les différentes sources de données pour la variation de la tension de cellule avec la densité de courant avec des matériaux relativement comparables.

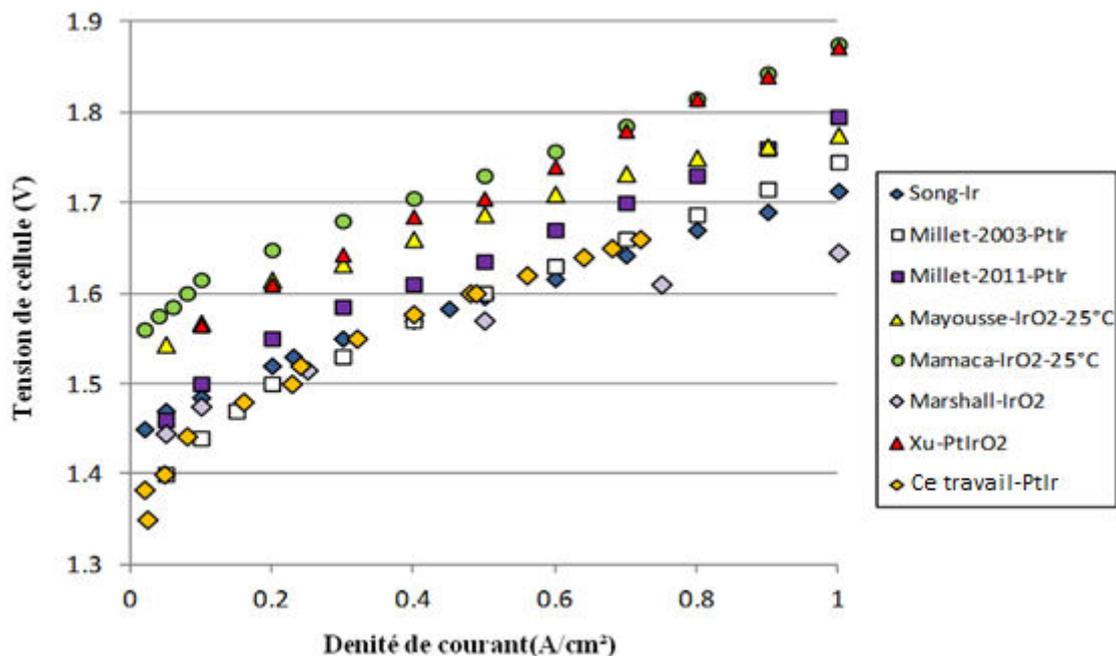


Figure IV.5. Tension de cellule d'électrolyse de l'eau (technologie PEM) en fonction de la densité de courant : données de la littérature et résultats de ce travail. (NB : Les données de Mayousse et al. [170] et de Mamaca et al. [171] ont été corrigées de la chute ohmique).

Les importantes différences entre les diverses sources de données proviennent des catalyseurs utilisés, de nature, de la charge en métaux nobles (parfois de l'ordre de 2 mg cm^{-2}) et de leur surface spécifique différente selon que le catalyseur soit commercial ou produit par l'équipe, mais aussi des températures différentes : il est probable que la cinétique réactionnelle soit accélérée par l'élévation de la température.

Rappelons que, pour estimer la surtension à l'anode, nous avons retranché les contributions suivantes de la courbe de polarisation brute relevée à 80 °C :

- ✓ La tension réversible, calculée précédemment en tenant compte de la température et de la dilution de l'hydrogène par le courant d'azote dans le compartiment cathodique.
- ✓ La chute ohmique, due à la résistance ohmique de la cellule et mesurée dans notre cellule à $0,007 \Omega$, c'est-à-dire $0,175 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Millet et al. (2011) [123] ont mesuré la résistance de la membrane Nafion 117 dans leur électrolyseur à 80°C à $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$.
- ✓ la surtension de dégagement d'hydrogène en utilisant la loi déterminée par Tavares à 80°C pour le dégagement d'hydrogène :

$$\eta_{\text{H}_2, \text{fitting}} = 0,06 + 0,040 \log(i) + 0,065 * i^{0,8} \quad (\text{IV.11})$$

Cette dernière hypothèse peut être discutable, notamment pour interpréter les résultats obtenus à 25°C . Nous avons ajouté par ailleurs dans nos comparaisons (Figure IV.6) les lois cinétiques de Biaku [153] déduites de l'ajustement des courbes intensité-tension d'un stack d'électrolyseur de 6 kW, avec une pente de Tafel de 75 mV/décade et $i_{0a} = 0.5 \text{ A/cm}^2$, et celles de Kong et al. [173] qui reportent une pente de 60 mV/décade (les valeurs de densité de courant données en mA/mg de catalyseur ont été converties en mA/cm^2 en supposant une charge de catalyseur de 2 mg/cm^2).

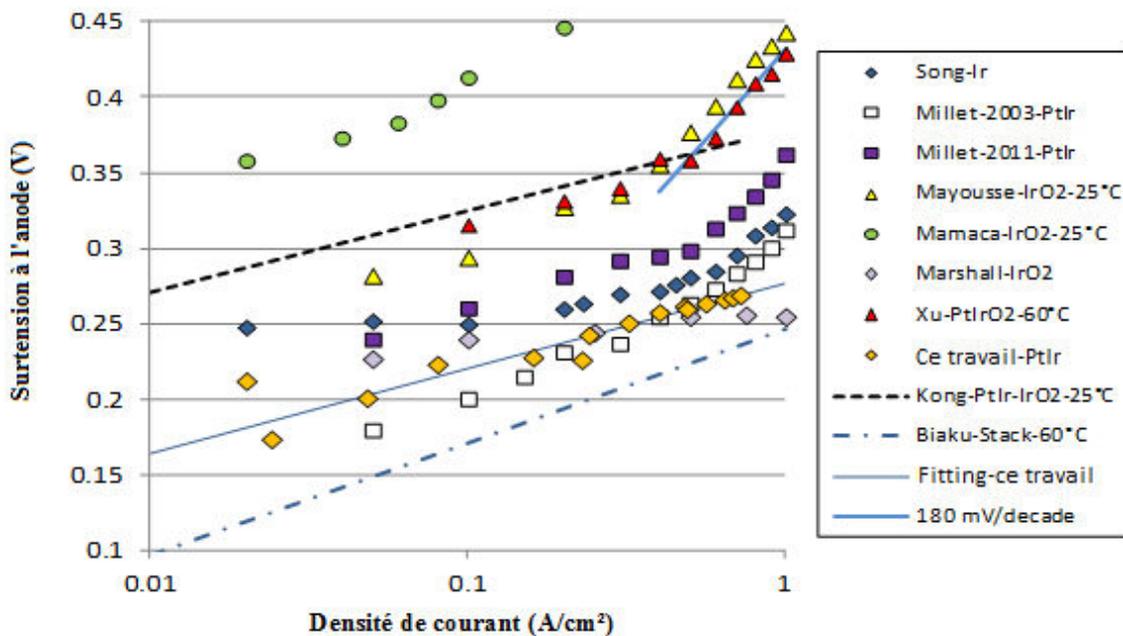


Figure IV.6. Surtensions estimées pour le dégagement d'oxygène en fonction de la densité de courant.

En dépit des hypothèses faites et de l'incertitude liée à la lecture de courbes publiées, les différentes données sont relativement cohérentes : en particulier, la surtension augmente avec la densité de courant avec une pente de Tafel comprise entre 40 et 75 mV/décade dans une assez large gamme de densité de courant. On retrouve également une forte accélération dans la croissance de la surtension pour des densités de courant supérieures à 0.5 A/cm^2 environ et la pente de Tafel peut atteindre alors 180 mV/décade . Les niveaux de surtension fort

différents sont directement liés à des valeurs très différentes de la densité de courant d'échange, ce qui pourrait être dû à la nature des catalyseurs utilisés et peut être également dû aux incertitudes liées à la soustraction de la chute ohmique et de la surtension à la cathode, ce qui résulterait en un décalage de surtension. Ainsi, il ne faut probablement pas vouloir comparer les différentes technologies à partir de la Figure IV.6, mais plutôt s'intéresser à la pente de la variation de la surtension avec la densité de courant.

L'ajustement de nos résultats expérimentaux, pour des densités de courant inférieures à $0,8 \text{ A/cm}^2$, conduit à la relation suivante entre densité de courant et surtension:

$$i = 3 \cdot 10^{-5} \exp(37,4\eta_{O_2}) \quad \text{soit} \quad \eta_{O_2} = 0,0267 \text{Ln}\left(\frac{i}{3 \cdot 10^{-5}}\right) \quad (\text{IV.12})$$

avec η_{O_2} en Volt et i en A/cm^2 , ce qui correspond à une pente de Tafel de 57 mV/décade . Cette loi, comme la relation (IV.11) pour le dégagement d'hydrogène, va être utilisée en comparaison avec les résultats des mesures d'impédance de la cellule d'électrolyse de l'eau comme nous avons procédé précédemment. La densité de courant d'échange, estimée à $3 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, est nettement plus faible que celle du dégagement d'hydrogène, ce qui est en bon accord avec la plupart des conclusions des travaux antérieurs sur l'électrolyse de l'eau.

IV.1.2.2. Exploitation des spectres d'impédance

Les courbes de polarisation relevées dans ce travail ont permis de déterminer les différents termes de la tension de l'électrolyse notamment les surtensions d'activation dans les deux électrodes. Cette partie est, quant à elle, consacrée à la détermination des différentes résistances dont les valeurs et leurs variations avec la densité de courant permettent de remonter aux paramètres cinétiques de la réaction à 80°C .

La présence d'une mince couche d'oxyde à la surface des métaux nobles constituant le catalyseur a fréquemment conduit dans les travaux publiés à considérer deux boucles dans le circuit équivalent, une relative au film d'oxyde, et l'autre relative à la réaction faradique, avec la capacité de double couche C_{dl} et l'impédance faradique Z_F , comme le montre la Figure IV.7 (dans certains cas, la capacité est remplacée par un élément à charge constante). Cette approche qui semble logique doit être confortée par le spectre d'impédance dont le diagramme de Bode doit présenter alors deux pics bien distincts et donc deux boucles (C-R) dans le diagramme de Nyquist de constante de temps nettement différente.

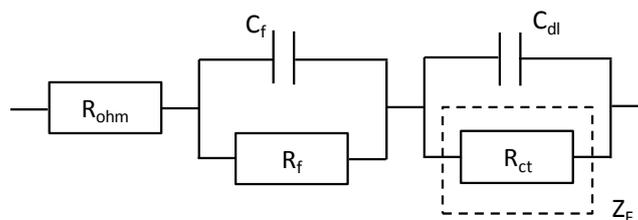


Figure IV.7. Circuit électrique équivalent possible d'une anode siège de dégagement d'oxygène.

Un tel circuit a notamment été utilisé par Rasten et al. [167] avec une électrode d'oxyde d'iridium: on peut toutefois se demander à quoi correspond la couche d'oxyde puisque le matériau d'électrode est lui-même un oxyde. Toutefois Rasten et al. discutent de l'importance de cette boucle relative au film en fonction des conditions de recuit de l'oxyde d'iridium.

Comme le montre la Figure IV.8, le circuit équivalent envisagé par Hu et al. [162] fait également intervenir les phénomènes d'adsorption, donc avec une résistance et une capacité de double couche liées à l'adsorption: en cohérence avec le mécanisme évoqué antérieurement, l'impédance électrochimique implique cette fois une boucle relative à l'adsorption en plus de la résistance de transfert de charge. La résistance R_{ads} est importante devant R_{ct} à faible densité de courant, pour devenir négligeable à forte densité de courant, c'est-à-dire pour des potentiels supérieurs à 1,60 V/ENH environ.

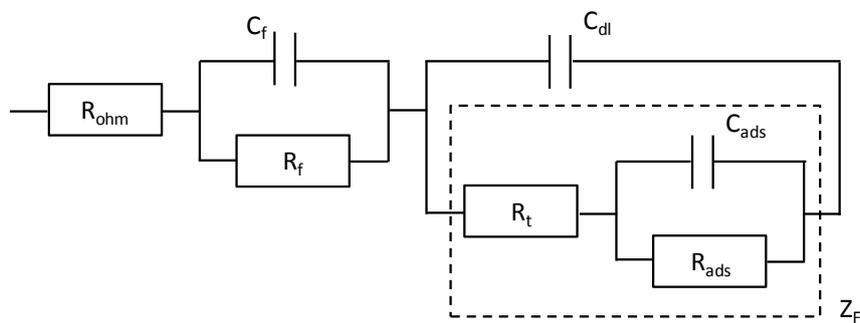


Figure IV.8. Circuit électrique équivalent proposé par Hu et al. [162] pour le dégagement d'oxygène sur une surface d'oxydes mixtes d'iridium et de tantale.

Dans le cas présent, les spectres relatifs à l'électrolyse de l'eau enregistrés au laboratoire ne présentent pas deux boucles bien distinctes bien que la cellule comporte deux électrodes sièges de réactions différentes, ce qui rend relativement difficile l'estimation des nombreux paramètres des circuits donnés en Figure IV.7 et IV.8 à partir des spectres globaux de la cellule de l'eau obtenus. On s'oriente alors sur une modélisation nettement plus simple, en négligeant les phénomènes liés au film d'oxyde, hypothèse acceptable seulement à des potentiels ou densités de courant suffisants. Le modèle utilisé pour l'ajustement de nos spectres d'impédance correspond au circuit équivalent schématisé sur la Figure IV.9.

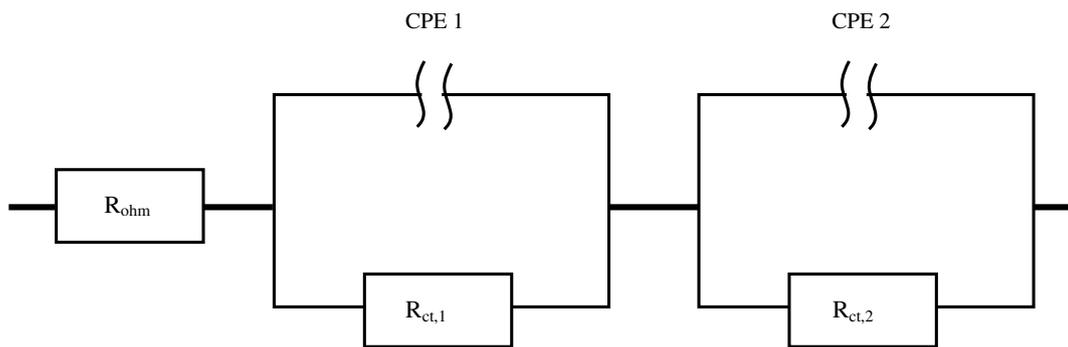


Figure IV.9. Circuit électrique équivalent de cellule d'électrolyse de l'eau utilisé dans cette étude.

Principalement, on se focalise dans notre étude sur la détermination de la résistance de transfert de charge de dégagement de l'hydrogène à la cathode $R_{ct,c}$ et la résistance de transfert de charge à l'anode $R_{ct,a}$, même si les spectres d'impédance obtenus ne présentent qu'une seule boucle représentant la somme des deux résistances, comme le montre sur un exemple la Figure IV.10.

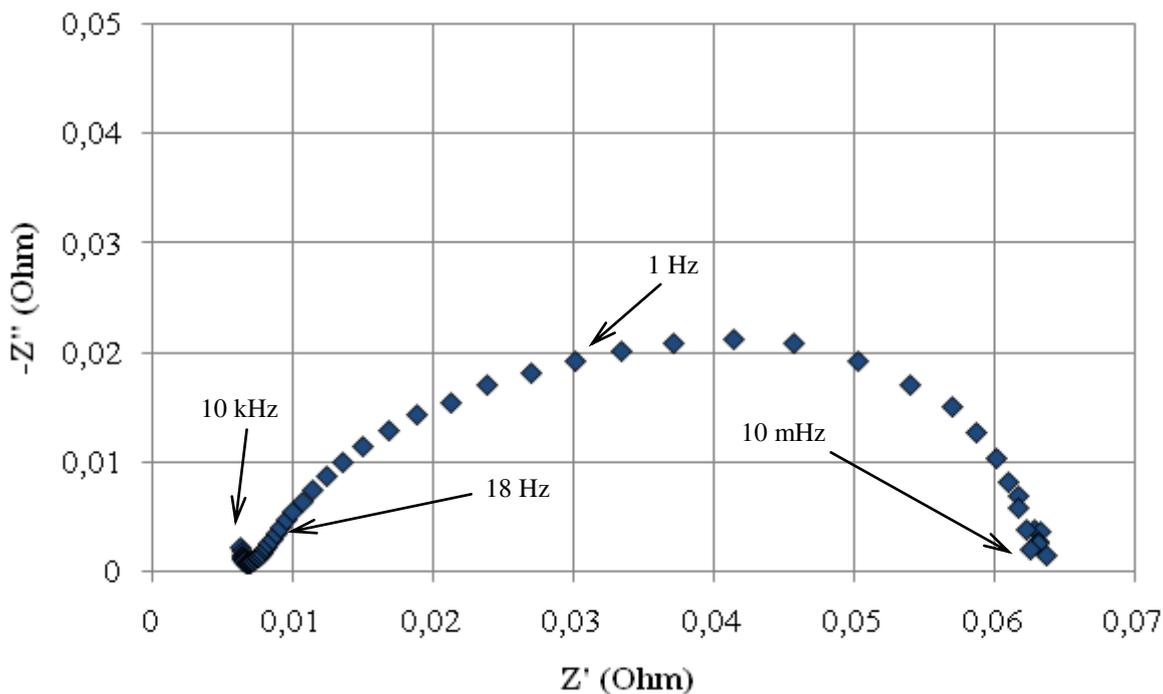


Figure IV.10. Exemple de spectre d'impédance d'électrolyse de l'eau pour lequel les deux boucles relatives aux deux réactions électrochimiques ne peuvent être facilement distinguées.

La Figure IV.11 présente un exemple de spectres ajusté.

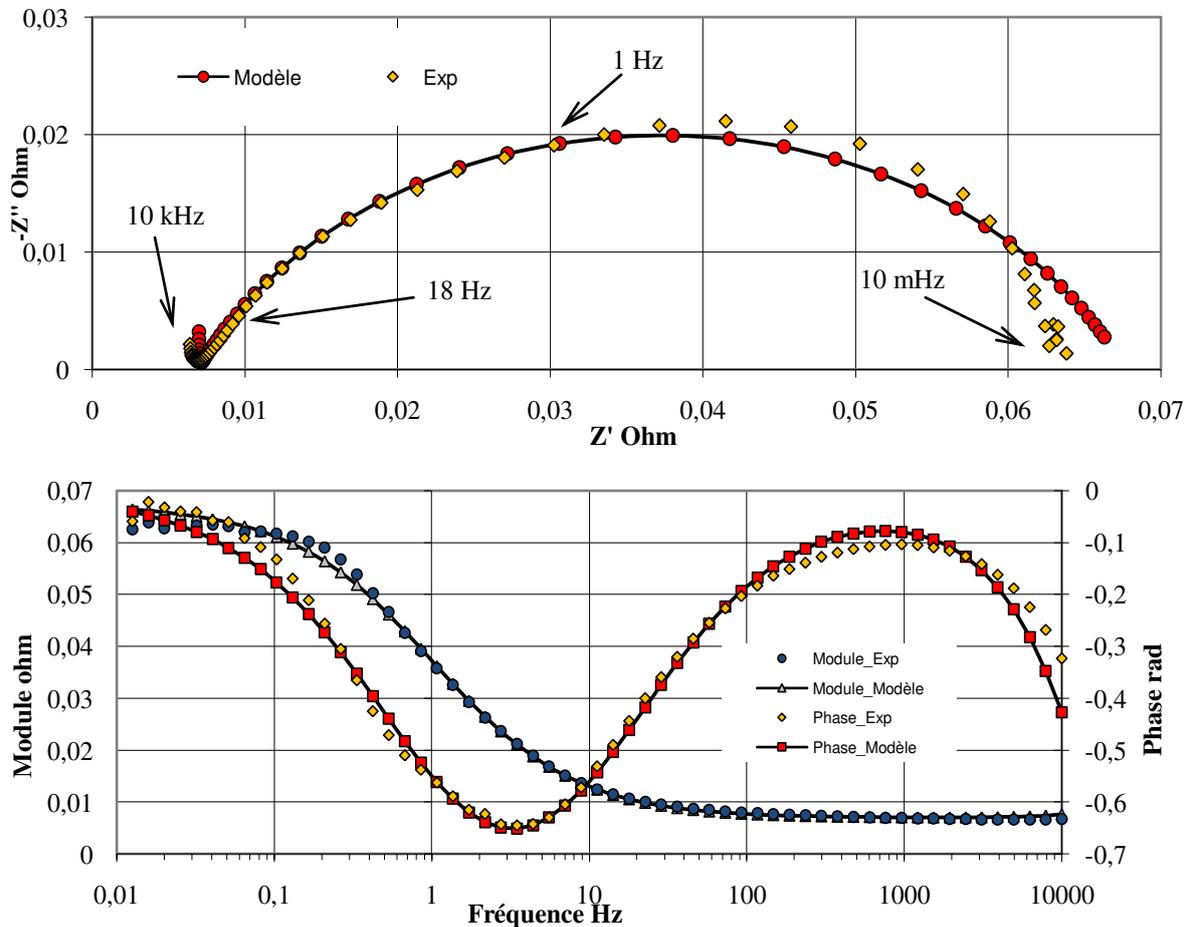


Figure IV.11. Exemple de spectre d'impédances brute et ajusté (Représentation dans le plan de Nyquist et dans le diagramme de Bode).

L'ajustement des spectres d'impédance par un circuit électrique équivalent peut être ambigu. En effet, il est parfois possible d'obtenir plusieurs jeux de paramètres qui sont mathématiquement satisfaisants mais dont le sens physique peut s'avérer très différent [195]. Ceci signifie que les deux résistances de transfert de charge ($R_{ct,c}$ et $R_{ct,a}$) obtenues ne sont pas physiquement acceptables. Pour vérifier que ces résultats sont bien cohérents avec notre cas d'étude, nous avons procédé dans un premier temps par suivre l'évolution de la somme de ces deux résistances en fonction de la densité de courant comme le montre la Figure IV.12. Dans ce qui suit, le calcul numérique de chacune des résistances de transfert de charge à partir des lois de surtensions permettra de valider les résultats obtenus.

Une telle approche revient en quelque sorte à ne considérer qu'une électrode englobant les deux électrodes de la cellule. Cette méthode n'est applicable en toute rigueur que si les deux capacités de double couche sont identiques. Ceci n'est pas exactement vérifié : l'ajustement des spectres expérimentaux conduit à des valeurs de Q de l'ordre $1 \Omega^n s^{-n}$ avec une valeur du coefficient n du CPE de l'ordre de 0,95, alors que l'anode possède une interface nettement moins bien définie avec une valeur de n seulement de 0,5 environ et une valeur de Q trois ou quatre fois plus grande.

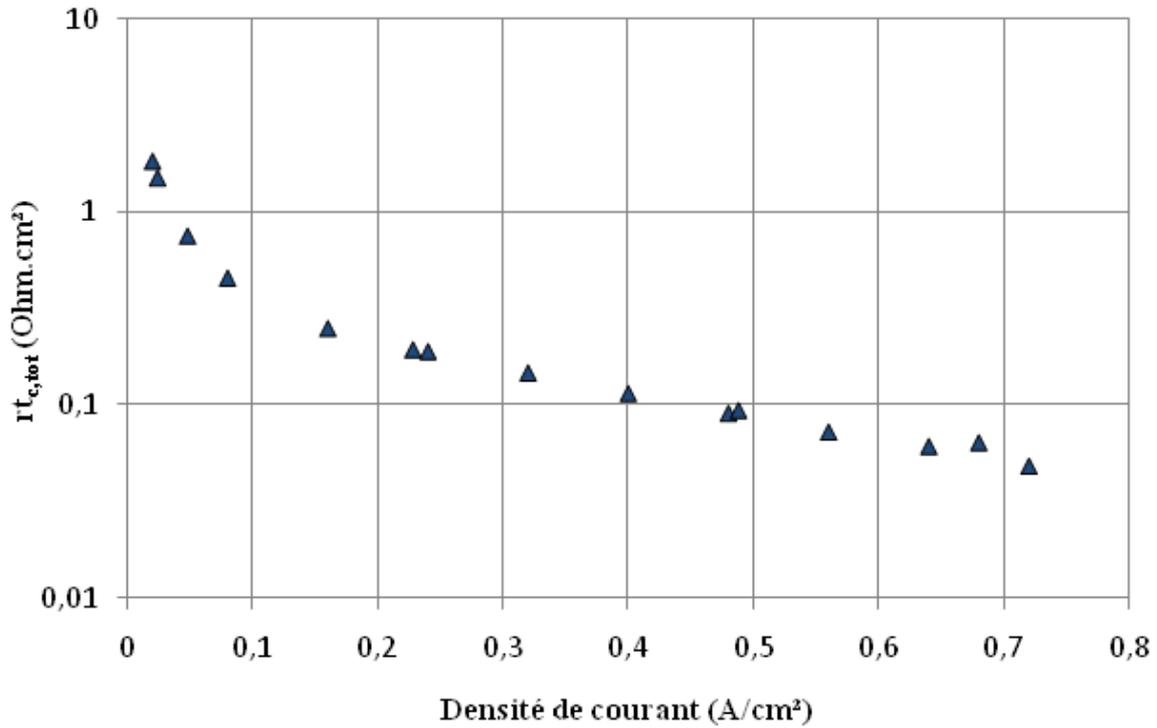


Figure IV.12. Evolution de la résistance de transfert de charge totale en fonction de la densité de courant.

Dans l'hypothèse où les phénomènes de transfert de matière ne sont pas limitants (ce qui est souvent le cas pour l'électrolyse de l'eau à des densités de courant modérées) il est possible de déterminer la résistance de transfert de charge pour chacune des électrodes à partir de la dérivation analytique des expressions des surtensions (établies précédemment) en fonction de la densité de courant.

$$r_{tc} = \frac{1}{\frac{di}{d\eta}} \quad (\text{IV.13})$$

Pour les deux réactions considérées, on obtient alors les relations ci-après. A la cathode, la résistance de transfert de charge du dégagement d'hydrogène est donnée par :

$$r_{tc,c} = \frac{0,038}{2,303 * i} + 0,08 * i^{-0,2} \quad (\text{IV.14})$$

Alors que pour l'anode, la résistance de transfert de charge du dégagement de l'oxygène s'exprime selon:

$$r_{tc,a} = \frac{0,0267}{i} \quad (IV.15)$$

La somme de ces résistances $r_{tc,tot}$ est ainsi donnée analytiquement par la relation IV.16 :

$$r_{tc,tot} = \frac{0,038}{2,303 * i} + 0,08 * i^{-0,2} + \frac{0,027}{i} \quad (IV.16)$$

Ainsi, on peut reporter l'évolution de la résistance de transfert de charge totale (c'est à dire pour les deux réactions) établie analytiquement en fonction de la densité de courant avec celle tirée de l'ajustement des spectres d'impédance dans le même graphe.

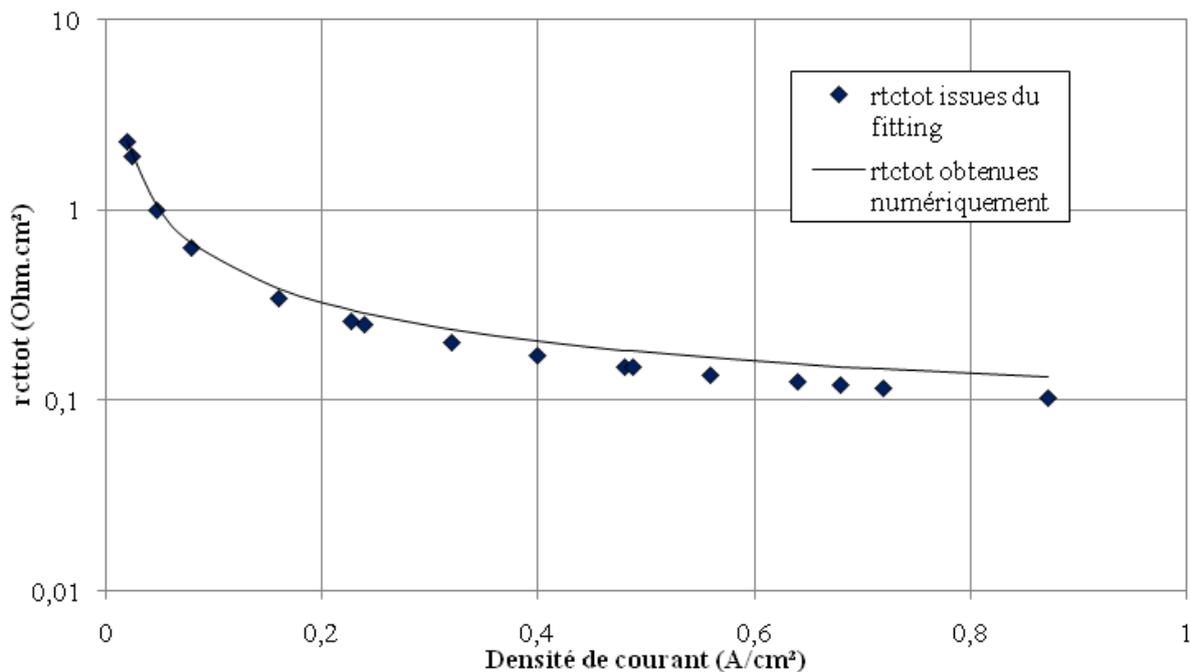


Figure IV.13. Comparaison des sommes des résistances de transfert de charge obtenues par exploitation de la courbe intensité-potentiel (Rel. IV.16) et par exploitation des spectres d'impédance.

L'évolution de la somme des résistances de transfert de charge obtenue à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel (dérivation des surtensions d'activation par rapport à la densité de courant) est assez bon accord à celle obtenue par exploitation des spectres d'impédance. Ce résultat permet ainsi de justifier notre hypothèse de départ pour cette étude et qui consiste à adopter le modèle de Tavares à 80°C pour le dégagement d'hydrogène

à la cathode et à considérer que le dégagement d'oxygène se produit avec une pente de Tafel de 57 mV/decade (ce qui correspond à un coefficient de transfert de charge de 0,57 à 80°C pour deux électrons échangés dans l'étape électrochimique limitante. Cette étude a permis de dégager les paramètres cinétiques des deux réactions mises en jeu dans notre cellule d'électrolyse PEM (HER, OER). Les résultats obtenus pour la réaction de dégagement de l'oxygène seront ensuite exploités pour déduire les paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène (OER) qui se déroule à la cathode de la cellule mixte.

IV.2. Etude expérimentale de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale de la cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode de la cellule électrochimique mixte. Pour déterminer les paramètres cinétiques liés à cette réaction, nous avons eu recours à deux méthodes différentes, comme dans le cas de l'étude abordée dans la première partie et qui concerne la détermination des paramètres cinétiques des réactions de dégagement d'hydrogène à la cathode et le dégagement d'oxygène à l'anode de la cellule d'électrolyse de l'eau.

La première méthode se base sur l'exploitation des courbes intensité-potential mesurées en régime permanent, l'autre utilise les paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance. Une série d'expériences a été effectuée pour cet objectif dont nous présenterons les conditions expérimentales dans ce qui suit.

Conditions expérimentales

Afin de déterminer les paramètres cinétiques de la réduction de l'oxygène à la cathode de la cellule mixte, plusieurs manipulations ont été faites puis exploitées ci-dessous. Nous avons préféré les classer en six séries d'expériences en fonction de la température de fonctionnement de la cellule électrochimique, de la nature du réactif à la cathode (Air, O₂) et de son débit.

Rappelons que, pour toutes les manipulations, l'anode fonctionne en tant qu'électrolyseur de l'eau. Elle est alimentée en permanence par de l'eau liquide déminéralisée ($q_{\text{eau}}=5$ mL/min) et de même température que celle de la cellule. Ces différentes conditions sont résumées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Conditions expérimentales pour l'étude de la réduction de l'oxygène.

N° de la série	Température de fonctionnement (°C)	Nature du réactif à la cathode	Débit du réactif à la cathode (NmL/min)
Série 1	80	Air	Constant
Série 2	80	Air	Variable
Série 3	55	Air	Constant
Série 4	55	Air	variable
Série 5	60	Oxygène pur	Constant
Série 6	60	Oxygène pur	Constant

IV.2.1. Exploitation des courbes intensité-potentiel

A courant non nul, la tension globale, U_{cell} , de la cellule électrochimique mixte est égale à:

$$U_{cell} = U_{rev} + IR_{ohm} + \eta_a + |\eta_c| \quad (IV.17)$$

La tension réversible de la cellule, U_{rev} , est égale à zéro. En effet, les deux réactions anodique et cathodique sont inverses l'une de l'autre. Ainsi, la cellule ne produit globalement rien sauf de la chaleur et de l'entropie. IR_{ohm} constitue la chute ohmique au sein de l'assemblage membrane-électrodes et η_a et η_c sont respectivement les surtensions à l'anode (dégagement de l'oxygène) et à la cathode (réduction de l'oxygène).

Les mesures de tension, en régime permanent, aux bornes de la cellule mixte en fonction de la densité de courant consommée par la cellule électrochimique permet d'établir les courbes de polarisation dans les différentes conditions expérimentales déjà évoquées. Nous avons reporté les courbes obtenues dans ces conditions sur la Figure IV.14.

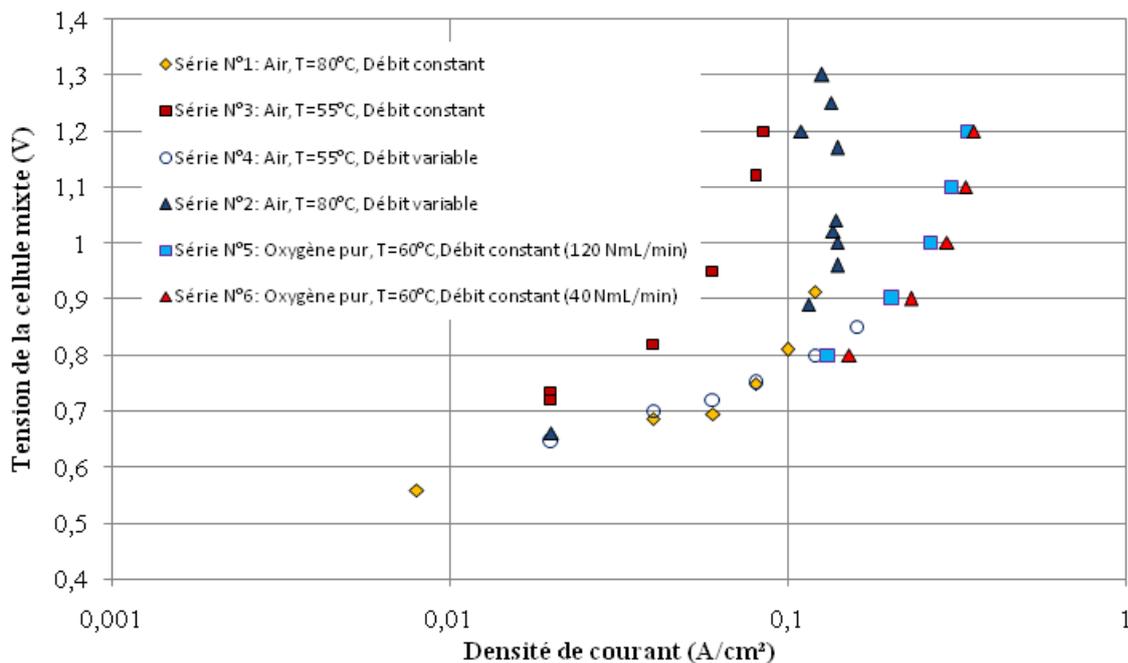


Figure IV.14. Courbes intensité-potentiel de la cellule électrochimique mixte dans les différentes conditions expérimentales étudiées.

Les points expérimentaux relevés à 80°C pour un débit d'air variable (Série N°2) semblent être erratiques. L'allure de la courbe de polarisation obtenue est très différente à celles obtenues dans les autres conditions opératoires. L'allure "choquante" de la série d'expériences N°2 révèle un problème de reproductibilité. En effet, les valeurs de tensions mesurées aux bornes de la cellule, pour une densité de courant de 0,14 A.cm⁻², sont nettement différentes. Hormis ce phénomène, la réponse de la cellule en courant semble quasiment invariante dans

ces conditions opératoires. Les phénomènes responsables d'un tel comportement sont, malheureusement inexpliqués à ce jour. Cette série de manipulations est, par la suite, exclue du reste de nos calculs d'interprétation.

Néanmoins, pour la série N°4, c'est-à-dire à une température inférieure à 80°C (55°C) et pour un débit d'air non constant, l'allure de la courbe intensité-potentiel est conforme à l'allure caractéristique de notre cellule mixte (similaire à une courbe de polarisation d'un électrolyseur d'eau). La tension aux bornes de la cellule évolue avec la densité de courant. Les mêmes évolutions sont observées pour la série N°1 ainsi que la série N°3. Pour toutes ces séries d'expériences (Séries N°:1, 2, 3 et 4) opérant avec de l'air comme réactif à la cathode, les courant mesurés sont assez faibles. La densité de courant maximale obtenue est de 0,15A.cm⁻², environ, pour un seuil de tension correspondant à 1,3 V.

Dans le cas où la cellule est alimentée avec de l'oxygène pur (Séries N°5 et N°6), les densités de courant sont beaucoup plus élevées qu'avec de l'air. Cependant, un excès d'oxygène pur (120 NmL/min) ne semble pas favoriser les rendements en courant et en tension bien que pour les deux séries, c'est-à-dire pour un débit faible ou pour un large excès d'oxygène, les points expérimentaux des courbes intensité-potentiel soient pratiquement inchangés et que les densités de courant soient globalement du même ordre de grandeur.

Surtension à la cathode

A partir de la relation (IV.17), il est possible d'estimer la surtension cathodique de réduction de l'oxygène η_c puisque tous les autres termes sont connus:

- La tension globale de la cellule U_c est directement mesurée en fonction de la densité de courant à partir des courbes de polarisation.
- La tension réversible U_{rev} de la cellule électrochimique mixte est nulle comme nous l'avons précisé précédemment.
- Le terme de la chute ohmique IR_{ohm} est déduit, par la loi d'Ohm, à l'aide de la résistance ohmique de la cellule déterminée sur les spectres d'impédance, et du courant. La résistance ohmique mesurée en fonctionnement en mode électrolyse de l'eau est pratiquement la même qu'en mode cellule mixte et est proche de 7 mΩ dans tous les cas.
- La surtension anodique de dégagement d'oxygène η_{O_2} est estimée à partir de la relation (IV.12) dont le principe de calcul a été donné dans la première partie de ce chapitre. Rappelons que la surtension à l'anode s'écrit:

$$\eta_{O_2} = 0,0267 \text{Ln} \left(\frac{i}{3 * 10^{-5}} \right) \quad (\text{IV.18})$$

L'objectif est de déterminer la surtension expérimentale de la cathode dans les différentes conditions opératoires, sans la série N°2, et de donner pour chacune une loi qui décrit l'évolution de ce paramètre en fonction de la densité de courant.

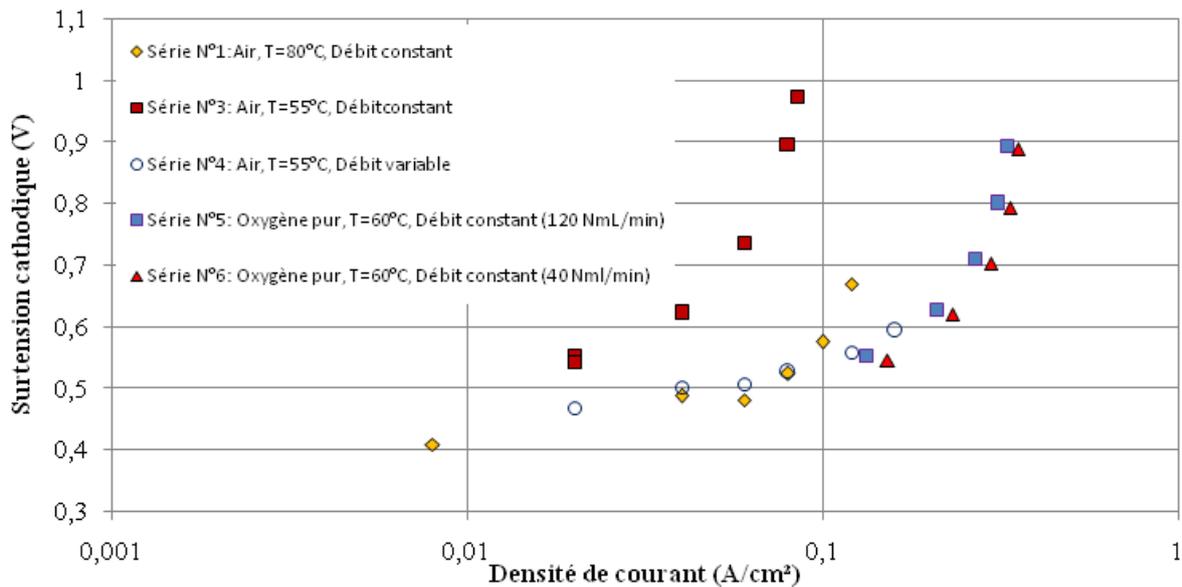


Figure IV.15. Surtensions cathodiques de la cellule mixte à différentes conditions expérimentales.

Les allures sont similaires à celles des courbes intensité-potentiel et montrent que la surtension à la cathode est la plus grande source d'irréversibilité de la cellule électrochimique. Ce constat est souvent relevé dans les piles à combustible.

A partir de ces courbes obtenues expérimentalement et par un simple ajustement, on peut déterminer la loi de la surtension de réduction de l'oxygène à la cathode. Nous avons choisi une relation affine entre η et i . Les équations de chaque série de manipulation sont reportées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Lois empiriques des surtensions cathodiques pour les différentes conditions expérimentales. (η_c en Volt et i en A/cm^2)

Série de manipulation	Loi empirique de la surtension à la cathode
Série N°1	$\eta_c = 1,907i + 0,943$
Série N°3	$\eta_c = 6,521i + 0,382$
Série N°4	$\eta_c = 0,845i + 0,457$
Série N°5	$\eta_c = 1,610i + 0,317$
Série N°6	$\eta_c = 1,569i + 0,279$

IV.2.2. Exploitation des spectres d'impédance

Le problème de distinction entre les deux boucles anodique et cathodique, rencontré dans la première partie du chapitre et qui concerne la détermination de la résistance de transfert anodique liée au dégagement de l'oxygène et la résistance cathodique de transfert de charge

due au dégagement de l'hydrogène, est encore une fois observé dans les spectres d'impédance obtenus lors d'un fonctionnement en mode cellule mixte pour l'appauvrissement en oxygène de l'air. La Figure IV.16 montre un exemple de spectre d'impédance où les boucles anodique et cathodique se chevauchent. Ce spectre est obtenu à 80 °C pour une densité de courant de 0,1 A/cm².

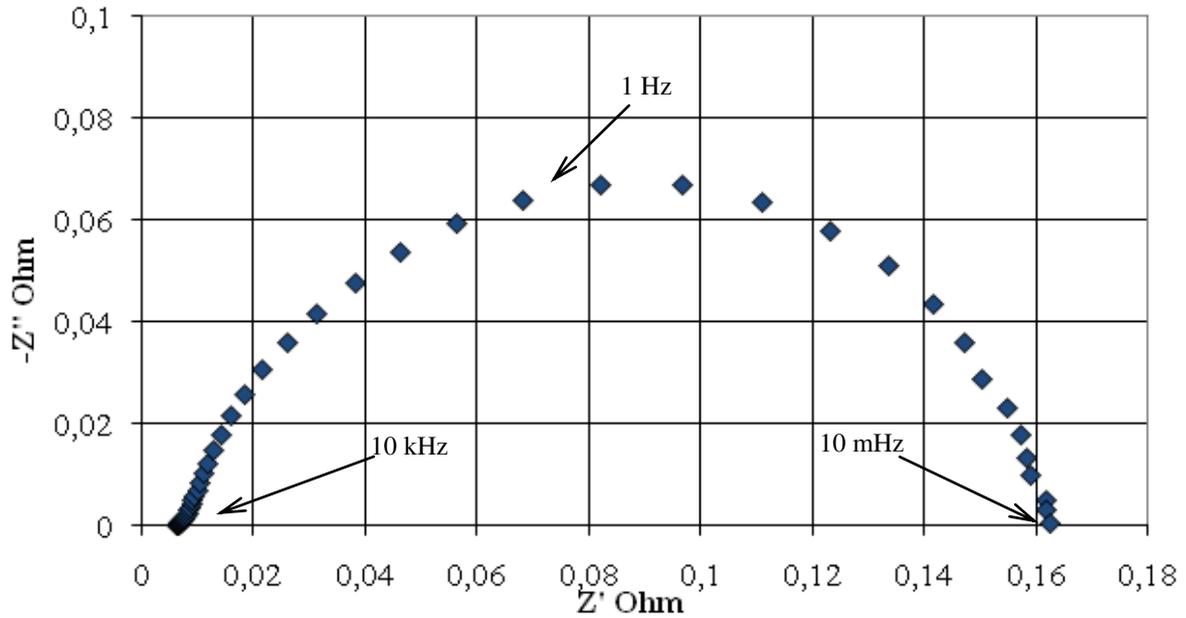


Figure IV.16. Exemple de spectre d'impédance de la cellule mixte pour lequel il est difficile de distinguer les deux boucles.

La résistance de transfert de charge à la cathode est accessible par ajustement des spectres d'impédance en utilisant le circuit équivalent:

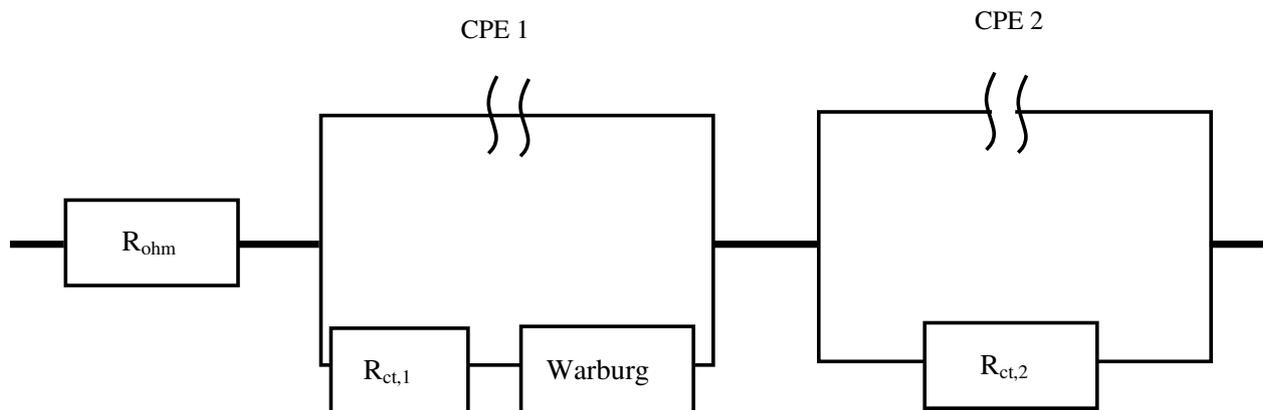


Figure IV.17. Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les spectres d'impédance de la cellule mixte.

L'ajustement des spectres d'impédance avec des circuits électriques équivalents n'est pas trivial. A nos connaissances, pour une telle cellule électrochimique comme la nôtre, ce genre d'ajustement n'a jamais été abordé. Le circuit électrique équivalent utilisé pour cette étude est classiquement employé pour la détermination des paramètres cinétiques d'une pile à combustible. On estime que les phénomènes physiques qui régissent le comportement de la cellule mixte sont très similaires à ceux de la pile à combustible notamment pour la cathode où se déroule la même réaction électrochimique (réduction de l'oxygène). Avec un tel circuit équivalent la qualité de l'ajustement est jugée acceptable. Cependant on s'interroge sur le sens physique des résultats obtenus sachant qu'un même spectre peut être ajusté par de nombreux modèles. Les résultats obtenus de l'ajustement (résistances de transfert de charge) seront, impérativement, comparés avec les résultats issus de l'exploitation des courbes intensité-potential afin de juger fiable le circuit électrique utilisé. L'ajustement du spectre pris comme exemple représentatif (Figure IV.16) est donné par la Figure IV.18. Le reste des spectres d'impédance est ajusté de la même manière et avec le même modèle.

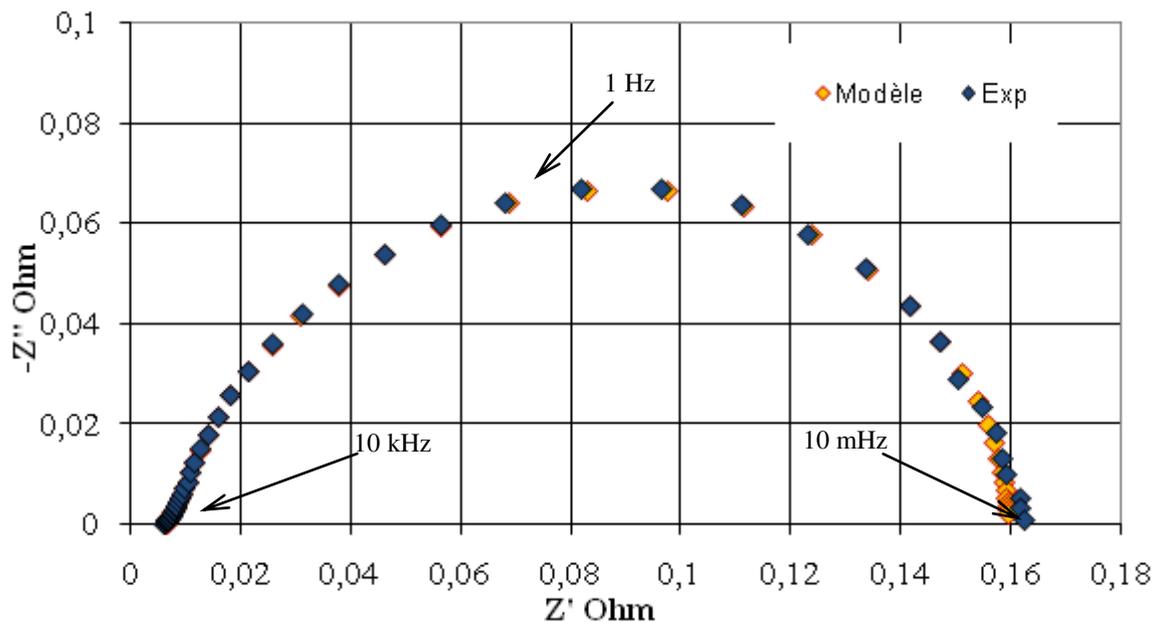


Figure IV.18. Ajustement du spectre d'impédance de la figure V.16.
(Représentation dans le plan de Nyquist).

Les paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédances nous permettent de suivre l'évolution de la résistance de transfert totale, somme des résistances de transfert anodique et cathodique, en fonction de la densité de courant consommée par la cellule électrochimique mixte. On reporte les différentes allures de ce paramètre obtenues dans les conditions expérimentales évoquées précédemment sur la Figure IV.19.

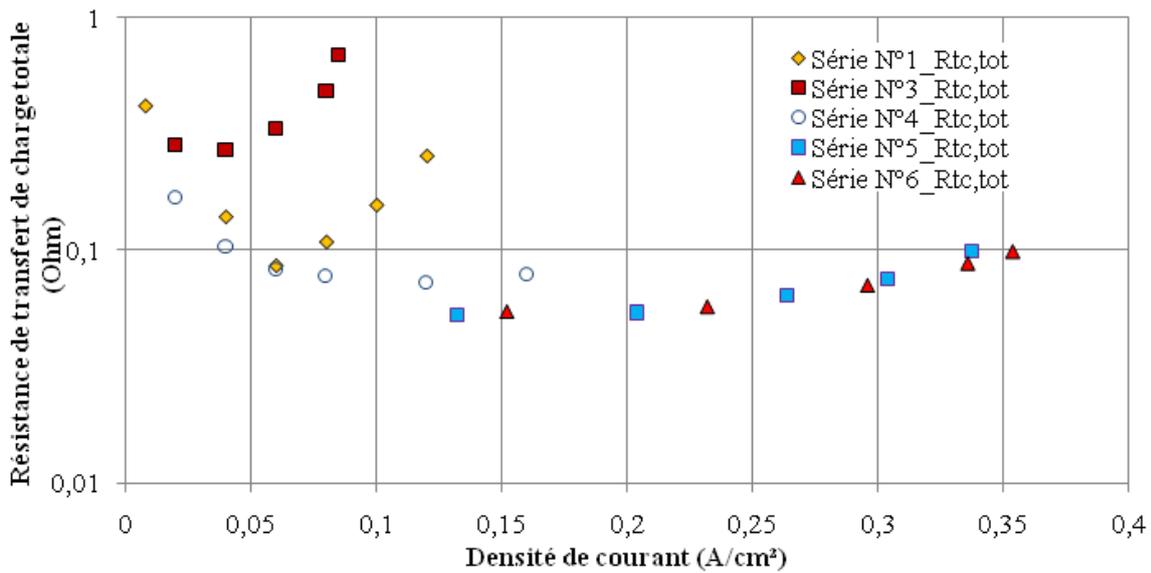


Figure IV.19. Résistances de transfert de charge totale de la cellule mixte issues de l'ajustement des spectres d'impédance.

Grâce aux lois empiriques de l'ensemble des surtensions cathodique (Tableau IV.2), on arrive à estimer les relations qui régissent la résistance de transfert de charge à partir de la dérivation de ces lois:

$$r_{tc} = \frac{1}{\frac{di}{d\eta}} \tag{IV.19}$$

Le tableau IV.3 résume les différentes résistances de transfert de charge associées à la réduction cathodique de l'oxygène pour chaque série de mesure.

Tableau IV.3. Résistances de transfert de charge à la cathode pour les différentes manipulations

Série de manipulation	Loi empirique de la résistance de transfert de charge à la cathode
Série N°1	$r_{tc,c} = 2,104$
Série N°3	$r_{tc,c} = 6,521$
Série N°4	$r_{tc,c} = 0,845$
Série N°5	$r_{tc,c} = 1,61$
Série N°6	$r_{tc,c} = 1,569$

Pour chacune de ces séries, on reporte la variation de la résistance de transfert de charge à la cathode pour la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode. Comme le montre la Figure.IV.20, on compare les résistances obtenues par ajustement des spectres d'impédance

avec celles calculées des lois empiriques des surtensions d'activation cathodiques déduites des courbes de polarisation de la cellule mixte. Les résistances tirées des spectres d'impédance sont simplement obtenues en retranchant la résistance de transfert de charge de dégagement de l'oxygène désormais calculée de la résistance de transfert de charge totale.

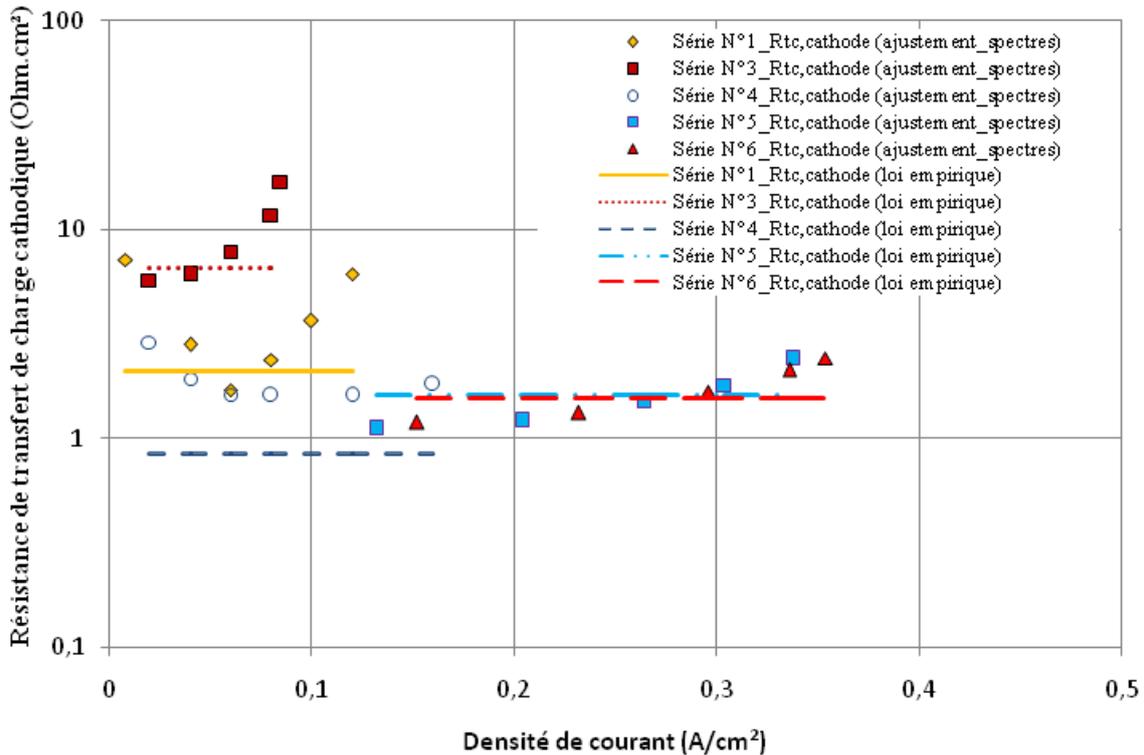


Figure IV.20. Comparaison entre les résistances de transfert de charge de réduction de l'oxygène obtenues par ajustement des spectres d'impédance et celles déduites à partir des lois empiriques.

Il est vrai qu'un écart entre les valeurs expérimentales (valeurs d'ajustement des spectres d'impédance) avec les valeurs théoriques (empiriques) est observable, mais cet écart reste acceptable pour des valeurs de résistances de transfert de charge vu les incertitudes sur les hypothèses de départ de notre réflexion sur les lois cinétiques des réactions de dégagement de l'hydrogène et le dégagement d'oxygène pour la cellule d'électrolyse. Cela permet de conclure qu'un accord entre les deux méthodes pour l'interprétation de la réduction de l'oxygène peut être établi. De ce fait, les surtensions de transfert de charge de la cathode de nos expériences (Figure IV.15) peuvent être comparées à celles discutées en se basant sur les résultats de la littérature abordés dans le deuxième chapitre.

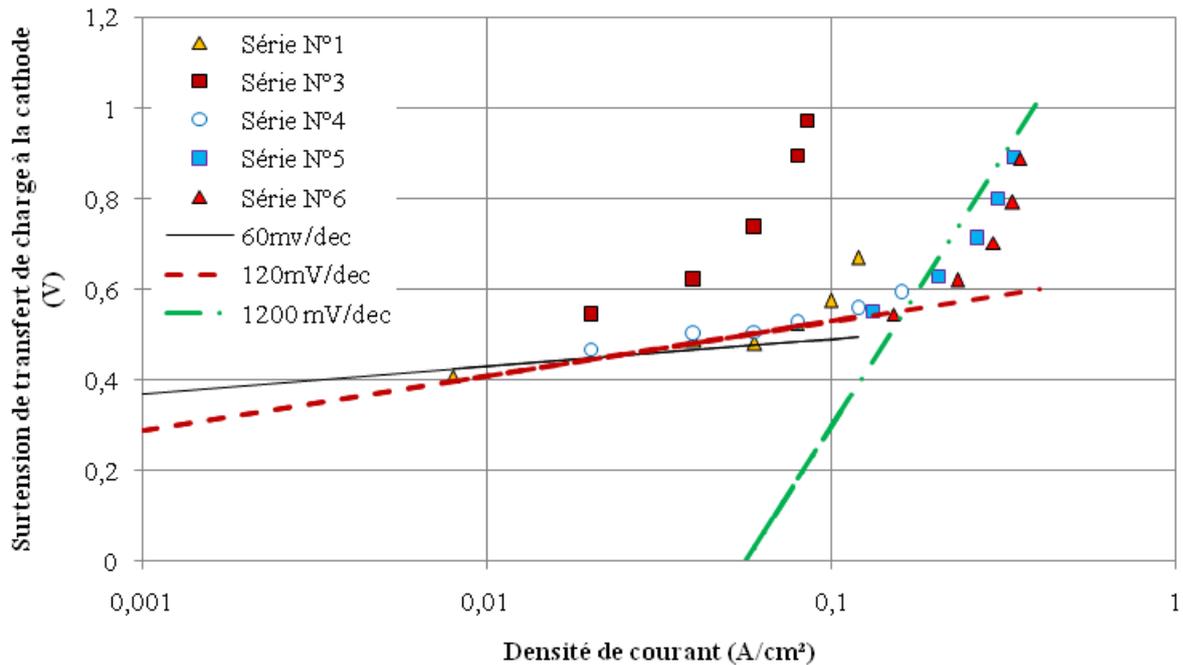


Figure IV.21. Surtensions cathodiques de la cellule mixte dans différentes conditions expérimentales.

En tenant compte de ces résultats et en effectuant les tracés de Tafel pour des pentes de 60 et 120 mV/décade (Figure IV.21), valeurs obtenues par la majorité des auteurs, on peut dégager les remarques suivantes :

- Un doublement de la pente de Tafel est observé dans la plupart des cas.
- A 80°C et pour un débit d'air constant (Série N°1), on observe deux pentes de Tafel, la première est estimée à 60 mV/dec pour des faibles densités de courant (jusqu'à 0,06A/cm²). Au delà de cette valeur, un changement important de cette pente a eu lieu et qui dépasse 120 mV/dec, une valeur attendue par rapport aux résultats de la littérature.
- Cette valeur de 120 mV/dec est obtenue avec débit variable d'air à 55°C (Série N°4) où on observe uniquement une seule pente de Tafel. D'ailleurs on remarque l'existence d'une seule pente dans la gamme de courant étudiée.

Pour le reste de série d'expériences notamment celles où on utilise de l'oxygène pur au lieu de l'air (Séries 5 et 6), les pentes de Tafel à hautes densités de courant sont vraiment très élevées (environ 1200 mV/dec !!) par rapport aux reste des expériences et par rapport à ce qui est prédit par les résultats de la littérature.

Conclusion

L'étude cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et la déduction de ses différents paramètres constitue l'objectif principal de ce dernier chapitre. En se basant sur deux

techniques électrochimiques bien répandues dans la caractérisation des systèmes électrochimiques (exploitation des courbes intensité-potentiel et exploitation des spectres d'impédance), nous avons pu extraire les différents paramètres cinétiques des réactions intervenants dans le fonctionnement de notre banc d'essai, d'abord en tant que électrolyseur de l'eau puis en fonctionnant en mode cellule pour extraire de l'oxygène de l'air. Les lois cinétiques et les données issues de la littérature discutées dans le deuxième chapitre nous ont permis de dégager les paramètres cinétiques de la cellule de l'électrolyse de l'eau notamment en ce qui concerne le dégagement de l'oxygène afin d'évaluer avec la même procédure la réaction principale étudiée (réaction de réduction de l'oxygène).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par la Région Lorraine et l'Institut Carnot ICEEL.

Dans le premier chapitre on a présenté le contexte général qui nous a conduits à la conception de notre cellule électrochimique qu'on a nommée cellule « mixte ». Cette technologie, de type PEM, vient de répondre notamment au besoin d'avoir un mélange gazeux appauvri en oxygène qui sera indispensable pour certaines applications industrielles. Comme première idée, l'utilisation d'une pile à combustible peut être envisageable, sauf que la réaction anodique pose certains problèmes. Les pistes de solutions ont donc été recherchées en se basant sur les technologies existantes utilisées pour d'autres applications.

L'idée était de conserver la réduction de l'oxygène à la cathode et de trouver une réaction complémentaire pouvant se produire à l'anode. Après une étude de trois alternatives de réactions, notre choix a été restreint sur la réaction de l'oxydation de l'eau compte tenu des avantages qu'elle présente par rapport aux autres réactions.

La cellule mixte est tout simplement une cellule électrochimique de type PEM constituée d'une mi-pile à combustible à la cathode et d'un mi-électrolyseur de l'eau à l'anode. Un aspect technologique des différents composants de chacune des cellules (PàC et électrolyseurs) a été abordé dans le deuxième chapitre. L'état de l'art des différents matériaux généralement utilisés a permis de faire un choix minutieux des matériaux composant de la cellule mixte qui est conçue pour fonctionner en deux modes (mode électrolyseur de l'eau et mode cellule mixte). Dans ce choix, on a pris en considération plusieurs critères notamment la résistance aux phénomènes de corrosion, le coût, la résistance à la température de fonctionnement, etc. L'aspect cinétique a été également abordé dans la dernière partie de ce chapitre. Dans le premier mode de fonctionnement, c'est-à-dire mode électrolyseur de l'eau, les deux réactions mises en jeu sont la réaction de dégagement de l'hydrogène à la cathode et la réaction de dégagement de l'oxygène à l'anode. Le dégagement de l'hydrogène a été largement étudié et les données cinétiques trouvées en littérature sont jugées suffisantes pour notre étude. Ensuite l'étude de la réaction de dégagement de l'oxygène, réaction commune pour les deux modes de fonctionnement, a permis de déterminer les différents paramètres cinétiques de cette réaction en mode électrolyseur d'abord ce qui permettra de les comparer avec celles obtenus en mode cellule mixte. Enfin, l'illustration des paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène a été évoquée. Cette réaction est la plus importante dans notre étude vu qu'elle régit les capacités d'appauvrissement de notre cellule électrochimique d'un flux d'air (objectif principal de cette thèse).

Les différents composants du banc d'essai fut l'objet du troisième chapitre. Le banc d'essai est constitué d'une cellule électrochimique de type PEM conçue principalement pour l'appauvrissement de l'oxygène d'un flux d'air gazeux. Cependant, tel qu'il l'a été mentionné, la cellule fonctionne en mode d'électrolyseur de l'eau en premier lieu permettant d'abord d'avoir un bon conditionnement de l'assemblage membrane-électrodes. Les relevés de courbes intensité-potentiel et les spectres d'impédance ont conduit aux données cinétiques des deux réactions se produisant au sein de la cellule d'électrolyse (HER et OER). Le fonctionnement en mode cellule mixte a été également décrit dans ce chapitre. Il vient ensuite afin de valider expérimentalement le concept d'appauvrissement en oxygène d'un flux gazeux, objectif de cette étude. Les méthodes de mesure (électrochimiques et non-électrochimiques) sont de grande importance pour nos travaux. Elles ont été abordées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Après la conception du banc d'essai de la cellule électrochimique d'appauvrissement en oxygène de l'air, la validation expérimentale de la faisabilité de ce procédé a été effectuée permettant l'évaluation de l'efficacité du concept d'appauvrissement en oxygène par cette voie "non-conventionnelle". Les performances de la cellule mixte sont évaluées à partir des relevés des courbes intensité-potentiel. Ces courbes ont une allure très semblables à celles d'une cellule conventionnelle d'électrolyse de l'eau. La cellule mixte se comporte comme un récepteur qui consomme de l'énergie électrique. Ses performances en terme de courant et tension sont toutefois très moyennes comparées à celles obtenues avec la même cellule mais en fonctionnant en tant que électrolyseur de l'eau. A titre indicatif, des densités de courant proches de 1 A/cm^2 peuvent être obtenues pour la cellule d'électrolyse alors que pour une tension appliquée aux bornes de la cellule mixte de $1,2 \text{ V}$, la densité de courant n'est que de $0,14 \text{ A/cm}^2$. L'effet de la température sur les performances de la cellule mixte est peu observable notamment pour des zones de tensions intermédiaires ($0,9 \text{ V}$ - $1,1 \text{ V}$). En augmentant la température de fonctionnement de 55°C à 80°C , on a remarqué que les performances de la cellule mixte sont meilleures et ce pour des tensions au delà de $1,1 \text{ V}$.

Dans le dernier chapitre on a étudié expérimentalement les cinétiques des différentes réactions électrochimiques ayant lieu en électrolyse de l'eau et en cellule mixte. Dans le cas où la cellule fonctionne en tant qu'électrolyseur de l'eau la première réaction étudiée est le dégagement d'hydrogène dont la cinétique électrochimique est relativement bien connue. Les résultats expérimentaux ont permis de conclure sur la cinétique de dégagement d'oxygène. Les données de la cinétique de dégagement d'oxygène déterminée sont ensuite utilisées dans la caractérisation électrochimique de la cellule mixte pour l'interprétation de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode régissant l'appauvrissement en oxygène d'un flux d'air. Quelque soit le mode de fonctionnement envisagé, nous avons utilisé deux méthodes différentes : la première se base sur les tensions mesurées en régime permanent (exploitation des courbes de polarisation), l'autre utilise les paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance.

Perspectives

Les travaux de cette thèse ont permis de mettre au point un procédé électrochimique d'extraction de l'oxygène de l'air. Malgré la validation technologique de cette voie, les performances sont encore relativement modestes. Les densités de courant obtenues sont encore faibles. L'amélioration technologique reste faisable et ce, en jouant sur les différents constituants de la cellule électrochimique et/ou le chargement en catalyseurs. L'effet du conditionnement de l'assemblage membrane-électrodes a prouvé son importance sur les performances obtenues. La bonne préparation de l'AME est déterminante pour avoir des rendements plus élevés (rendement faradique proches de l'unité).

L'étude effectuée dans le premier chapitre a montré qu'il existe différentes applications possibles de notre système. Il peut servir, par exemple, comme annexe d'un photobioréacteur pour le contrôle de la teneur en oxygène indispensable pour la croissance des micro-organismes. A long terme, l'objectif est de trouver d'autres applications possibles pour ce procédé où le contrôle de la quantité d'oxygène gazeux est indispensable pour leur bon fonctionnement et, éventuellement, sa commercialisation comme dans le cas des piles à combustible et électrolyseurs PEM.

Références bibliographiques

- [1] B. Cain, T. Robertson, J. Newby, "The development and application of direct fuel injection techniques for emissions reduction in high temperature furnaces", 2nd International Seminar on High Temperature Combustion, Stockholm-Sweden, January 17-18, 2000.
- [2] E. L. Hakka, M. A. Ouimet, "Procédé pour la récupération de CO₂ à partir de flux gazeux", Patent N° EP 1813343 B1, 2012.
- [3] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, "Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite", *Physical Review B*, 66 (2002) 075404.
- [4] C. Barbe, "Procédé et installation de production d'azote par permeation gazeuse et adsorption combinées", Patent N° WO 1996001679 A1, 1996.
- [5] V. Moleyar, P. Narasimham, "Modified atmosphere packaging of vegetables: an appraisal", *Journal of Food Science and Technology*, 31 (1994) pp. 267-278.
- [6] C. A. Philips, "Review: modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety for produce", *International Journal of Food Science and Technology*, 31 (1996) pp. 463-479.
- [7] J. N. Farber, L. J. Harris, M. E. Parish, L. R. Benchat, T. V. Suslow, J. R. Corney, E. H. Garrett, F. F. Busta, "Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut products", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2 (2003) pp. 142-160.
- [8] E. Säde, A. Murras, J. Björkroth, "Predominant enterobacteria on modified-atmosphere packaged meat and poultry", *Food Microbiology*, 34 (2013) pp. 252-258.
- [9] A. Hasapidou, I. N. Savvaidis, "The effects of modified atmosphere packaging, EDTA and oregano oil on the quality of chicken liver meat", *Food Research International*, 44 (2011) pp. 2751-2756.
- [10] O. K. Esmer, R. Irkin, N. Degirmencioglu, A. Degirmencioglu, "The effect of modified atmosphere gas composition on microbiological criteria, color and oxidation values of minced beef meat", *Meat Science*, 88 (2011) pp. 221-226.
- [11] V. Parra, J. Viguera, J. Sánchez, J. Peinado, F. Espárrago, J. I. Gutierrez, A. I. Andres, "Modified atmosphere packaging and vacuum packaging for long period chilled storage of dry-cured Iberian ham", *Meat Science*, 84 (2010) pp. 760-768.
- [12] R. R. Aguilera, J. C. Oliveira, J. C. Montanez, P. V. Mahajan, "Gas exchange dynamics in modified atmosphere packaging of soft cheese", *Journal of Food Engineering*, 95 (2009) pp. 438-445.

- [13] C. Costa, A. Lucera, A. Conte, M. Mastromatteo, B. Speranza, A. Antonacci, M. A. Del Nobile, "Effects of passive and active modified atmosphere packaging conditions on ready-to-eat table grape", *Journal of Food engineering*, 102 (2011) pp. 115-121.
- [14] V. Del-Valle, P. H. Muñoz, R. Catalá, R. Gavara, "Optimization of an equilibrium modified atmosphere packaging (EMAP) for minimally processed mandarin segments", *Journal of Food Engineering*, 91 (2009) pp. 474-481.
- [15] C. G. Jia, C. J. Xu, J. Wei, J. Yuan, G. F. Yuan, B. L. Wang, Q. M. Wang, "Effects of modified atmosphere packaging on visual quality and glucinolates of broccoli florets", *Food Chemistry*, 114 (2009) pp. 28-37.
- [16] M. I. Gil, M. A. Conesa, F. Artés, "Quality changes in fresh cut tomato as affected by modified atmosphere packaging", *Postharvest Biology and Technology*, 25 (2002) pp. 199-207.
- [17] P. H. Rasmussen, A. Hansen, "Staling of wheat bread stored in modified atmosphere", *Food Science and Technology*, 34 (2001) pp. 487-491.
- [18] K. L. Parkin, M. J. Wells, W. D. Brown, "Modified atmosphere storage of rockfish fillets", *Journal of Food Science*, 47 (1981) pp. 181-184.
- [19] F. Özogul, A. Polat, Y. Özogul, "The effects of modified atmosphere packaging and vacuum packaging on chemical, sensory and microbiological changes of sardines (*Sardina pilchardus*)", *Food Chemistry*, 85 (2004) pp. 49-57.
- [20] W. D. Brown, M. Albright, D. A. Watts, B. Heyer, B. Spruce, R. J. Price, "Modified atmosphere storage of rockfish (*Sebastes miniatus*) and silver salmon (*Oncorhynchus kisutch*)" *Journal of Food Science*, 45 (1980) pp. 93-96.
- [21] S. Y. Park, Y. J. Kim, H. C. Lee, S. S. Yoo, J. H. Shim, K. B. Chin, "Effect of pork meat cut and packaging type on lipid oxidation and oxidative products during refrigerated storage (8°C)", *Journal of Food Science*, 73 (2008) pp. 127-134.
- [22] R. A. Mancini, M. C. Hunt, "Current research in meat color", *Meat science*, 71 (2005) pp. 100-121.
- [23] D. R. Narasimha, N. M. Sachindra, "Modified atmosphere and vacuum packaging of meat and poultry products", *Food Reviews International*, 18 (2002) pp. 263-293.
- [24] O. Pulz, W. Gross, "Valuable products from biotechnology of microalgae. Mini-review", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65 (2004) pp. 635-648.
- [25] A. Belay, "Current knowledge on potential health benefits of *Spirulina platensis*", *Journal of Applied Phycology*, 5 (1993) pp.235-240.
- [26] R. Osinga, J. Tramper, J. G. Burgess, R. H. Wijffels, "Marine bioprocess engineering", *Proceedings of the Society for Industrial Microbiology*, 35 (1999) pp. 401-413.

- [27] Y. Jiang, F. Chen, S. Z. Liang, "Production potential of decosahexaenoic acid by the heterotrophic marine dinoflagellate *Cryptothecodinium cohnii*", *Process Biochemistry*, 34 (1999) pp. 633-637.
- [28] H. A. Hoppe, "Marine algae and their products and constituents in pharmacy. In H. A. Hoppe, T. Levring, Y. Tanaka (eds)", *Marine Algae in Pharmaceutical Science*, Walter de Gruyter Ed., Berlin-New York (1979) pp. 25-119.
- [29] G. M. L. Patterson, C. L. Baldwin, C. M. Bolis, F. R. Caplan, H. Karuso, L. K. Larsen, I. A. Levine, R. E. Moore, C. S. Nelson, K. D. Tschappat, G. D. Tuang, E. Furusawa, S. Furusawa, T. R. Norton, R. B. Raybourne, "Antineoplastic activity of cultured blue-green algae (Cyanophyta)", *Journal of Phycology*, 27 (1991) pp. 530-536.
- [30] M. A. Borowitzka, "Commercial production of microalgae: Ponds, tanks, tubes and fermenters", *Journal of Biotechnology*, 70 (1999) pp. 313-321.
- [31] A. M. S. Mayer, V. K. B. Lehmann, "Marine pharmacology in 1999: antitumor and cytotoxic compounds", *Anticancer Research*, 21 (2001) pp. 2489-2500.
- [32] A. M. S. Mayer, M. T. Hamann, "Marine pharmacology in 2000: marine compounds with antibacterial, anticoagulant, antifungal, anti-inflammatory, antimalarial, antiplatelet, antituberculosis and antiviral activities; affecting the cardiovascular, immune and nervous system and other miscellaneous mechanisms of action", *Marine Biotechnology*, 6 (2004) pp. 37-52.
- [33] A. J. Smit, "Medicinal and pharmaceutical uses of seaweed natural products: a review", *Journal of Applied Phycology*, 16 (2004) pp. 245-262.
- [34] D. P. Chynoweth, "Renewable biomethane from land and ocean energy crops and organic wastes", *HortScience*, 40 (2005) pp. 283-286.
- [35] A. S. Carlsson, J. B. Van Beilen, R. Möller, D. Clayton, "Micro and macro-algae: utility for industrial applications, In: D. Bowles, editor. *Outputs from the EPOBIO project*. UK: CPL Press, (2007) pp. 82.
- [36] A. Demirbas, "Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass", *Energy Conversion and Management*, 41 (2000) pp. 633-646.
- [37] Y. Dote, S. Sawayama, S. Inoue, T. Minowa, S. Yokoyama, "Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction", *Fuel*, 73 (1994) pp. 1855-1857.
- [38] S. Sawayama, T. Minowa, S. Y. Yokoyama, "Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae", *Biomass and Bioenergy*, 17 (1999) pp. 33-39.

- [39] W. M. Peng, Q. Y. Wu, P. G. Tu, "Effects of temperature and holding time on production of renewable fuels from pyrolysis of *Chlorella protothecoides*", *Journal of Applied Phycology*, 12 (2000) pp. 147-152.
- [40] W. M. Peng, Q. Y. Wu, P. G. Tu, "Pyrolytic characteristics of heterotrophic *Chlorella protothecoides* for renewable bio-fuel production", *Journal of Applied Phycology*, 13 (2001) pp. 5-12.
- [41] W. M. Peng, Q. Y. Wu, P. G. Tu, N. M. Zhao, "Pyrolytic characteristics of microalgae as renewable energy source determined by thermogravimetric analysis", *Bioresource Technology*, 80 (2001) pp. 1-7.
- [42] K. Tsukahara, S. Sawayama, "Liquid fuel production using microalgae", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48 (2005) pp. 251-259.
- [43] A. Demirbas, "Oily products from mosses and algae via pyrolysis", *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 28 (2006) pp. 933-940.
- [44] Y. Chisti, "Biodiesel from microalgae", *Biotechnology Advances*, 25 (2007) pp. 294-306.
- [45] F. D. Deschênes, "Utilisation des microalgues comme source d'énergie durable". Essai de maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, (2009) p. 111.
- [46] S. R. Amini, N. M. Najafabady, M. A. Mobasher, S. H. Alhashemi, Y. Ghasemi, "*Chlorella* sp.: A new strain with highly saturated fatty acids for biodiesel production in bubble-column photobioreactor", *Applied Energy*, 88 (2011) pp. 3354-3356.
- [47] J. R. Benemann, "Hydrogen biotechnology: Progress and prospects", *Nature Biotechnology*, 14 (1996) pp. 1101-1103.
- [48] J. R. Benemann, "The technology of biohydrogen", in O. Zaborksy (ed.) *Biohydrogen*, Plenum Press (1998) pp. 19-30.
- [49] A. Melis, T. Happe, "Trails of green alga hydrogen research- from Hans Gaffron to new frontiers", in *Discoveries in Photosynthesis*, Springer Netherlands (eds.), (2006) pp. 681-689.
- [50] D. B. Levin, L. Pitt, M. Love, "Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) pp. 173-185.
- [51] R. C. Prince, H. S. Kheshgi, "The photobiological production of hydrogen: Potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel", *Critical Reviews in Microbiology*, 31 (2005) pp. 19-31.
- [52] J. Rupprecht, B. Hankammer, J. H. Mussnug, G. Ananyev, G. C. Dismukes, O. Kruse, "Perspectives and advances of biological H₂ production in microorganisms", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72 (2006) pp. 442-449.

Références bibliographiques

- [53] B. Hankammer, F. Lehr, J. Rupprecht, J. H. Mussgnug, C. Posten, O. Kruse, "Photosynthetic biomass and H₂ production by green algae: from bioengineering to bioreactor scale up", *Physiologia Plantarum*, 131 (2007) pp. 10-21.
- [54] E. Greenbaum, "Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting", *Biophysical Journal*, 54 (1988) pp. 365-368.
- [55] A. Melis, T. Happe, "Hydrogen production: green algae as a source of energy", *Plant Physiology*, 127 (2001) pp. 740-748.
- [56] E. M. Grima, "Microalgae, mass culture methods". In: Flickinger, M.C. Drew, S.W. (Eds.), *Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation*, Wiley, New York, 3 (1999) pp. 1753–1769.
- [57] O. Pulz, "Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57 (2001) pp. 287-293.
- [58] C. U. Ugwu, H. Aoyagi, H. Uchiyama, "Photobioreactors for mass cultivation of algae", *Bioresource technology*, 99 (2008) pp. 4021-4028.
- [59] T. Burchardt, "Metal-Air battery or fuel cell", Patent n° US2008/0096061, 2008.
- [60] www.technologyreview.com
- [61] D. Fonda, "Advanced metal-air battery having a ceramic membrane electrolyte", Patent N° WO2008/133642, 2008.
- [62] X. Wang, P. J. Sebastian, M. A. Smit, H. Yang, S. A. Gamboa, "Studies on the oxygen reduction catalyst for zinc-air battery electrode", *Journal of Power Sources*, 124 (2003) pp. 278-284.
- [63] H. Huang, W. Zhang, M. Li, Y. Gan, J. Chen, Y. Kuang, "Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries", *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (2005) pp. 593-599.
- [64] K. F. Blurton, A. F. Sammells, "Metal/air batteries: Their status and potential - a review", *Journal of Power Sources*, 4 (1979) pp. 263-279.
- [65] F. R. McLarnon, E. J. Cairns, "The secondary alkaline zinc electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) pp. 645-656.
- [66] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, "A review on air cathodes for zinc-air fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195 (2010) pp. 1271–1291.
- [67] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, "Progress in electrical energy storage system: A critical review", *Progress in Natural Science*, 19 (2009) pp. 291–312.

- [68] Y. C. Lee, P. Y. Peng, W. S. Chang, C. M. Huang, "Hierarchical meso-macroporous LaMnO₃ electrode material for rechargeable zinc–air batteries", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) pp. 2334-2339.
- [69] J. N. Baker, A. Collinson, "Electrical energy storage at the turn of the millennium", *Power Engineering Journal*, 6 (1999), pp. 107–112.
- [70] P. C. Li, C. C. Hu, T. C. Lee, W. S. Chang, T. H. Wang, "Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries", *Journal of Power Sources*, 269 (2014) pp. 88-97.
- [71] W. C. Dobie, "Electrical energy storage", *Power Engineering Journal*, 12 (1998) pp. 177-181.
- [72] Z. Wei, W. Huang, S. Zhang, J. Tan, " Carbon-based air electrodes carrying MnO in zinc–air batteries ", *Journal of Power Sources*, 91 (2000) pp. 83–85.
- [73] J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, "Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air", *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) pp. 34-50.
- [74] M. Hildera, B. W. Jensenb, N. B. Clarkc, "The effect of binder and electrolyte on the performance of thin zinc-air battery", *Electrochimica Acta*, 69 (2012) pp. 308–314.
- [75] <http://www.futura-sciences.com/magazines/high-tech/infos/actu/d/technologie-batterie-metal-air-800-km-autonomie-voitures-electriques-21308/>
- [76] M. J. Montenegro, T. Lippert, S. Müller, A. Weidenkaff, P. R. Willmott, A. Wokaun, "Pulsed laser deposition of electrochemically active perovskite films", *Applied Surface Science*, 197-198 (2002) pp. 505-511.
- [77] I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, "Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects", *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(2008) pp. 1177–1194.
- [78] E. Anderson, E. J. Taylor, N. R. K. Vilambi, A. Gelb, "Preliminary Analysis of fuel cell derived technologies applied to energy conservation in the chlor-alkali industry", *Separation Science and Technology*, 25 (1990) pp. 1537–1554.
- [79] I. Moussallem, S. Pinnow, T. Turek, "Möglichkeiten zur Energierückgewinnung aus Wasserstoff bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse", *Chemie Ingenieur Technik*, 81 (2009) pp. 489–493.
- [80] Y. Kiros, M. Pirjamali, M. Bursell, "Oxygen reduction electrodes for electrolysis in chlor-alkali cells", *Electrochimica Acta*, 51(2006) pp. 3346-3350.

- [81] G. N. Martelli, C. Urgeghe, "Development of innovative Electrochemical Processes for chlorine production, involving the Oxygen Reduction Reaction", workshop Efficient oxygen reduction for electrochemical energy conversion, Ulm, April 6-7, 2006.
- [82] A. Ursua, M. L. Gandia, P. Sanchis, "Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends", *Proceedings of the IEEE*, 100 (2012) pp. 410-426.
- [83] P. Millet, F. Andolfatto, R. Durand, "Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer", *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1996) pp. 87–93.
- [84] S. A. Grigoriev, V. I. Poremsky, V. N. Fateev, "Hydrogen Treatment of Materials, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) pp. 171–175.
- [85] J. F. McElroy, "Recent advances in SPE® water electrolyzer", *Journal of Power Sources*, 47 (1994) pp. 369-375.
- [86] S. H. Langer, R. G. Haldeman, "Electrolytic separation and purification of oxygen from a gas mixture", *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) pp. 962-963.
- [87] F. Barbir, T. Gomez, "Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1996) pp. 891-901.
- [88] www.agence-nationale-recherche.fr
- [89] V. Guarau, F. Barbir, H. Liu, "An Analytical Solution of a Half-Cell Model for PEM Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) pp. 2468-2477.
- [90] J. M. Bockris, S. Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [91] P. Millet, R. Durand, M. Pineri, "Preparation of new solid polymer electrolyte composites for water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (1990) pp. 245-253.
- [92] A. Kirubakaran, S. Jain, R. K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) pp. 2430-2440.
- [93] D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J. M. Kauffmann, M. C. Pera, "Piles à combustible PEMFC et SOFC: Description et gestion du système", *Techniques de l'ingénieur*, be8595 (2007) pp. 1-11.
- [94] J. Larminie, A. Dicks, *operational fuel cell voltage in Fuel cell systems explained 2nd edition*, 2003 pp. 45-66, John Wiley & sons Ltd.

- [95] S. Didierjean, O. Lottin, F. Lopicque, J. Ramousse, M. Boillot, D. Maillet, "La pile à combustible: un élément de diversification énergétique. Forces et faiblesses de la pile à membrane échangeuse de protons", Société française de physique, 141(2003) pp.6-9.
- [96] P. Millet, "Electrolyseurs de l'eau à membrane acide", Techniques de l'Ingénieur, J4810 (2007) pp. 1-16.
- [97] H. Wendt, G. Imarisio, "Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the research programme of the Commission of the European Communities", Journal of Applied Electrochemistry, 18 (1988) pp.1-14.
- [98] E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, A. Zachariou, "Hydrogen based emergency back-up system for telecommunication applications", Journal of Power Sources, 118 (2003) pp.14-22.
- [99] A. Collier, H. Wang, X. Z. Yuan, J. Zhang, D. P. Wilkinson, "Degradation of polymer electrolyte membranes", International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) pp. 1838-1854.
- [100] A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald, in: W. Vielstiech, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd., 3 (2003) pp. 647-662.
- [101] B. Wu, M. Zhao, W. Shi, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, J. Gu, Z. Zou, "The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests", International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) pp. 14381-14390.
- [102] J. Surowiec, R. Bogoczek, "Studies on the thermal stability of the perfluorinated cation-exchange membrane Nafion-417", Journal of Thermal Analysis, 33 (1988) pp. 1097-1102.
- [103] F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, G. G. Scherer, "Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells", Electrochimica Acta, 40 (1995) pp. 345-353.
- [104] H. Wang, G. A. Capuano, "Behavior of Raipore Radiation-Grafted Polymer Membranes in H₂/O₂ Fuel Cells", Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) pp. 780-784.
- [105] A. K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, "Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview", Indian Academy of Sciences, 32 (2009) pp. 285-294.
- [106] http://www.assemblee-nationale.fr/rap-ocst/pile_combustible/r3216.asp.
- [107] S. Zhang, X. Z. Yuan, J. N. C. Hina, H. Wang, K. A. Friedrich, M. Schulze, "A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells", Journal of Power Sources, 194 (2009) pp. 588-600.

- [108] X. Liu, R. Villacorta, A. Adame, A.M. Kannan, "Comparison of Pt/MWCNTs nanocatalysts synthesis processes for proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen energy*, 36 (2011) pp.10877-10883.
- [109] G. S. Kumar, M. Raja and S. Parthasarathy, "High performances electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, 40 (1995) pp. 285-290.
- [110] B. Wang, "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction", *Journal of Power Sources*, 152 (2005) pp.1-15.
- [111] S. Mu, M. Tian, "Optimization of perfluorosulfonic acid ionomer loadings in catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells", *Electrochimica Acta* 60 (2012) pp. 437-442.
- [112] P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse, "PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs", *Journal of Power Sources*, 144 (2005) pp. 11–20.
- [113] A. Reiner, "Co-sputtering: a novel platinum–carbon catalyst preparation method", 3rd European PEFC forum, Lucerne; 2005. Poster 109.
- [114] H. Wua, D. Wexlera, H. Liua, O. Savadogob, J. Ahnc, G. Wang, " $Pt_{1-x}Co_x$ nanoparticles as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cells with enhanced catalytic activity", *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) pp. 841-844.
- [115] J. L. Fernandez, D. A. Walsh, A. J. Bard, "Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M–Co (M: Pd, Ag, Au)", *Journal of the American Chemical Society*, 127(2005) pp. 357–365.
- [116] R. G. G. Huerta, J. A. C. Carvayar, O. S. Feria, "Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 153(2006) pp. 7-11.
- [117] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi, "Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications", *Coordination Chemical Review*, 249 (2005) pp. 613–31.
- [118] P. Pharkya, A. Alfantazi, Z. Farhat, "Fabrication using high-energy ball-milling technique and characterization of Pt–Co electrocatalysts for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2 (2005) pp.171–178.

- [119] E. B. Fox, H. R. C. Mercado, "Effect of pretreatment on Pt–Co/C cathode catalysts for the oxygen reduction reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) pp. 3280-3286.
- [120] R. Othman, A. L. Dicks, Z. Zhu, "Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) pp. 357-372.
- [121] J. Xie, D. L. Wood, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, R. L. Borup, "Durability of PEFCs at high humidity conditions", *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) pp. 104-113.
- [122] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research", *Applied Energy*, 88 (2011) pp. 981–1007.
- [123] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etiévant, "Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) pp. 4134-4142.
- [124] G. G. Park, Y. J. Sohn, T. H. Yang, Y. G. Yoon, W. Y. Lee, C. S. Kim, "Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC", *Journal of Power Sources*, 131 (2004) pp. 182–187.
- [125] S. Park, J. W. Lee, B. N. Popov, "Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 163 (2006) pp. 357–363.
- [126] S. Park, J. W. Lee, B. N. Popov, "A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) pp. 5850-5865.
- [127] R. Schweiss, M. Steeb, P. M. Wilde, "Mitigation of water management in pem fuel cell cathodes by hydrophilic wicking microporous layers", *Fuel Cells*, 10 (2010) pp. 1176-1180.
- [128] M. Ahn, Y. H. Cho, J. Kim, N. Jung, Y. E. Sung, "Influence of hydrophilicity in microporous layer for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, 56 (2011) pp. 2450-2457.
- [129] S. A. Grigoriev, P. Millet, S. A. Volobuev, V. N. Fateev, "Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) pp. 4968-4973.
- [130] V. Mehta, J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", *Journal of Power Sources*, 114 (2003) pp. 32-53.
- [131] M. Ebadi, W. J. Basirun, Y. Alias, M. R. Mahmoudian, S. Y. Leng, "Investigation of electrodeposition of Ni–Co–Fe–Zn alloys in DMSO with MHD effect", *Materials Characterization*, 66 (2012) pp. 46–55.

- [132] P. Quaino, E. Santos, H. Wolfschmidt, M. A. Montero, U. Stimming, "Theory meets experiment: Electrocatalysis of hydrogen oxidation/evolution at Pd–Au nanostructures", *Catalysis Today*, 177 (2011) pp. 55–63.
- [133] O. Savadogo, K. Amuzgar, D. L. Piron, "Electrode kinetic parameters for the hydrogen evolution reaction on Pd in acid medium: influence of the electrode activation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (1990) pp. 783-788.
- [134] M. A. D. Crespo, E. R. Meneses, A. M. T. Huerta, V. G. Febles, K. Philippot, "Kinetics of hydrogen evolution reaction on stabilized Ni, Pt and Ni–Pt nanoparticles obtained by an organometallic approach", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) pp. 4798-4811.
- [135] A. N. Correia, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, "Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni–Co ultramicroelectrodes", *Electrochemistry Communications*, 1 (1999) pp. 600-604.
- [136] E. L. Pitara, J. Barbier, "The electrocatalytic reactions of oxidation and evolution of hydrogen on iridium electrodes modified by sulphur adsorption", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 416 (1996) pp. 47-51.
- [137] Z. Shan, Y. Liu, Z. Chen, G. Warrender, J. Tian, "Amorphous Ni–S–Mn alloy as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) pp. 28-33.
- [138] R. Parsons, "The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen", *Transactions of the Faraday Society*, 54 (1958) pp. 1053-1063, in B. E. Conway, G. Jerkiewicz, "Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics", *Electrochimica Acta*, 45 (2000) pp. 4075-4083.
- [139] W. Romanowski, "Equilibrium forms of very small metallic crystals", *Surface Science*, 18 (1969) pp. 373-388.
- [140] N. M. Marković, P. N. Ross, "Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts", *Surface Science Report*, 45 (2002) pp. 117-229.
- [141] N. M. Markovic, B. N. Grgur, P. N. Ross, "Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions", *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) pp. 5405-5413.
- [142] M. C. Tavares, S. A. S. Machado, L. H. Mazo, "Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes", *Electrochimica Acta*, 46 (2001) pp. 4359-4369.
- [143] B. E. Conway, J. Barber, S. Morin, "Comparative evaluation of surface structure specificity of kinetics of UPD and OPD of H at single-crystal Pt electrodes", *Electrochimica Acta*, 44 (1998) pp. 1109-1125.

- [144] P. M. Quaino, M. R. G. Chialvo, A. C. Chialvo, "Hydrogen electrode reaction: a complete kinetic description", *Electrochimica Acta*, 52 (2007) pp.7396-7403.
- [145] J. H. Chun, S. K. Jeon, N. Y. Kim, J. Y. Chun, "The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) pp. 1423–1436.
- [146] B. E. Conway, G. Jerkiewicz, "Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution reaction", *Electrochimica Acta*, 45 (2000) pp. 4075-4083.
- [147] L. Bai, D. A. Harrington, B. E. Conway, "Behavior of overpotential-deposited species in Faradic reactions-II. Ac impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes", *Electrochimica Acta*, 32 (1987) pp. 1713-1731.
- [148] B. E. Conway, L. Bai, "State of adsorption and coverage by overpotential-deposited H in the H₂ evolution reaction at Au and Pt", *Electrochimica Acta*, 31 (1986) pp. 1013-1024.
- [149] S. Schuldiner, M. Rosen, D. R. Flinn, "Comparative Activity of (111), (100), (110), and Polycrystalline Platinum Electrodes in H₂-Saturated 1M H₂SO₄ under Potentiostatic Control", *Journal of the Electrochemical Society*, 117 (1970) pp. 1251-1259.
- [150] H. Kita, S. Ye, Y. Gao, "Mass transfer effect in hydrogen evolution reaction on Pt single-crystal electrodes in acid solution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 334 (1992) pp. 351–357.
- [151] B. E. Conway, L. Bai, "Determination of adsorption of OPD H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 198 (1986) pp. 149-175.
- [152] J. Barber, S. Morin, B. E. Conway, "Specificity of the kinetics of H₂ evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 446 (1998) pp. 125–138.
- [153] C. Y. Biaku, N. V. Dale, M. D. Mann, H. Salehfar, A. J. Peters, "A semi empirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6 kW PEM electrolyzer", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) pp. 4247-4254.
- [154] W. S. Li, H. Y. Chen, X. M. Long, F. H. Wu, Y. M. Wu, J. H. Yan, C. R. Zhang, "Oxygen evolution reaction on lead–bismuth alloys in sulfuric acid solution", *Journal of Power Sources*, 158 (2006) pp. 902-907.
- [155] J. M. Hu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, "Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA[®] type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) pp. 791-797.

- [156] L. B. Kriksunov, L. V. Bunakova, S. E. Zabusova, L. I. Krishtalik, "Anodic oxygen evolution reaction at high temperatures in acid solutions at platinum", *Electrochimica Acta*, 39 (1994) pp. 137-142.
- [157] F. Lapique, "Dégagement d'oxygène sur des métaux nobles ou leurs oxydes-Une revue de la littérature et estimation des paramètres cinétiques", rapport interne, Equipe Syspol, LRGP, Avril 2012.
- [158] H. A. Laitinen, C. G. Enke, "The Electrolytic Formation and Dissolution of Oxide Films on Platinum", *Journal of Electrochemical Society*, 107 (1960) pp. 773-781.
- [159] J. Bockris, "kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen", *The Journal of Chemical Physics*, 24 (1956) pp.817-827.
- [160] A. I. Krasil'shchikov, "Intermediate Stages in the Anodic Evolution of Oxygen", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 37 (1963) 531-537.
- [161] M. R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, "Oxygen electrochemistry", *Modern aspects of electrochemistry*, Vol. 7, Edited by J.O.M. Bockris (Plenum Press).
- [162] E. Slavcheva, I. Radev, S. Bliznakov, G. Topalov, P. Andreev, E. Budevski, "Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis", *Electrochimica Acta*, 52 (2007) pp. 3889-3894.
- [163] G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, S. Trasatti, "Ruthenium dioxide-based film electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, 8 (1978) pp. 135-143.
- [164] S. Gottesfeld, S. Srinivasan, "Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 86 (1978) pp. 89-104.
- [165] J. E. Ferrer, L. Victori, "Oxygen evolution reaction on the iridium electrode in basic medium studied by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 39 (1994) pp. 581-588.
- [166] J. E. Ferrer, L. Victori, "Study of the oxygen evolution reaction on the iridium electrode in acid medium by eis", *Electrochimica Acta*, 39 (1994) pp. 667-672.
- [167] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, "Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte", *Electrochimica Acta* 48 (2003) pp. 3945-3952.
- [168] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R. T. Baker, B. Yi, "Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) pp. 4955-4961.
- [169] P. Millet, T. Alleau, R. Durand, "Characterization of membrane-electrode assemblies for polymer electrolyte water electrolysis", *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) pp. 322-331.

- [170] E. Mayousse, F. Maillard, F. F. Onana, O. Sicardy, N. Guillet, "Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) pp. 10474-10481.
- [171] N. Mamaca, E. Mayousse, S. A. Arens, T. W. Napporn, K. Servat, N. Guillet, K. B. Kokoh, "Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction", *Applied Catalysis B: Environment* 111-112 (2012) pp. 376-380.
- [172] A. T. Marshall, S. Sunde, M. Tsytkin, R. Tunold, "Performance of a PEM water electrolysis using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) pp. 2320-2324.
- [173] F. D. Kong, S. Zhang, G. P. Yin, Z. B. Wang, C. Y. Du, G. Y. Chen, N. Zhang, "Electrochemical studies of Pt/Ir-IrO₂ electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) pp. 59-67.
- [174] A. Damjanovic, V. Brusic, "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes", *Electrochimica Acta*, 12 (1967) pp. 615-628.
- [175] E. Yeager, "Mechanisms of electrochemical reactions on non-metallic surfaces", NBS Special Publication, 455 (1976) pp. 203-219 in E. Yeager, "Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure", *Journal of Molecular Catalysis*, 38 (1986) pp. 5-25.
- [176] A. Parthasarathy, C. R. Martin, S. Srinivasan, "Investigations of the O₂ reduction reaction at the platinum/ Nafion[®] interface using a solid state electrochemical cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) pp.916-921.
- [177] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, C. R. Martin, "Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion[®] interface-a microelectrode investigation", *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) pp. 2530-2537.
- [178] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, C. R. Martin, "Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the platinum microelectrode/Nafion[®] interface: electrode kinetics and mass transport", *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) pp. 2856-2862.
- [179] K. L. Hsueh, E. R. Gonzalez, S. Srinivasan, "Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating-disc electrode analysis", *Electrochimica Acta*, 28 (1983) pp. 691-697.
- [180] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, "Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions", *Journal of Chemical Physics*, 45 (1966) pp. 4057-4059.

- [181] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, "Oxygen reduction on a High-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2001) pp. 134-145.
- [182] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, "Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) pp. 4181-4191.
- [183] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, "Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) pp. 3787-3798.
- [184] I. D. Raistrick, "Impedance studies of porous electrodes", *Electrochimica Acta*, 35 (1990) pp. 1579-1586.
- [185] T. E. Springer, I. D. Raistrick, "Electrical impedance of a pore wall for the flooded agglomerate model of porous gas-diffusion electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) pp. 1594-1603.
- [186] J. Perez, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, "Application of the Flooded-agglomerate model to study oxygen reduction on thin porous coating rotating disk electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) pp. 431-436.
- [187] S. L. A. Da Silva, E. A. Ticianelli, "Studies of the limiting polarization behavior of gas diffusion electrodes with different platinum distributions and hydrophobic properties", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391 (1995) pp. 101-109.
- [188] J. Perez, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, "Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes", *Electrochimica Acta*, 44 (1998) pp. 1329-1339.
- [189] A. L. N. Pinheiro, A. O. Neto, E. C. de Souza, J. Perez, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, "Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 6 (2003) pp. 1-8.
- [190] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, R. Durand, "Oxygen reduction on well-defined platinum nanoparticles inside recast ionomer", *Electrochimica Acta*, 41 (1996) pp. 307-314.
- [191] D. B. Zhou, H. Van der Poorten, "Electrochemical characterization of oxygen reduction on Teflon-bonded gas diffusion electrodes", *Electrochimica Acta*, 40 (1995) pp. 1819-1826.
- [192] O. Antoine, R. Durand, "RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion: H₂O₂ production in PEMFC cathode conditions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) pp. 839-844.

- [193] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499 (2001) pp. 85-94.
- [194] C. Bonnet, L. F. Lacaze, S. Ronasi, S. Besse, F. Lapique, "PEM fuel cell Pt anode inhibition by carbon monoxide: non-uniform behaviour of the cell caused by the finite hydrogen excess", *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) pp. 3050-3058.
- [195] M. Boillot, "Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM", *Chemical and Process Engineering*. Institut National Polytechnique de Lorraine -INPL, 2005.
- [196] D. A. Stevens, J. R. Dahn, "Electrochemical characterization of the active surface in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) pp. A770-A775.
- [197] K. S. Lee, B. S. Lee, S. J. Yoo, S. K. Kim, S. J. Hwang, H. J. Kim, E. Cho, D. Hakensmeier, J. W. Yun, S. W. Nam, T. H. Lim, J. H. Jang, "Development of a galvanostatic analysis technique as an in-situ diagnostic tool for PEMFC single cells and stacks", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) pp. 5891–5900.
- [198] S. C. Zignani, E. Antolini, E. R. Gonzalez, "Stability of Pt–Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests", *Journal of Power Sources*, 191 (2009) pp. 344-350.
- [199] S.C. Zignani, E. Antolini, E.R. Gonzalez, "Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 182 (2008) pp. 83-90.
- [200] H. Xu, X. Hou, "Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C electrocatalysts on the performance of PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) pp. 4397-4401.
- [201] L. Li, Y. Xing, "Electrochemical durability of carbon nanotubes at 80°C", *Journal of Power Sources*, 178 (2008) pp. 75-79.
- [202] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, "Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, 187 (2009) pp. 165-181.
- [203] V.V. Nikam, Ramana G. Reddy, "Copper alloy bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Electrochimica Acta*, 51 (2006) pp. 6338-6345.
- [204] J. Moreira, P. del Angel, A. L. Ocampo, P. J. Sebastián, J. A. Montoya, R. H. Castellanos, "Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) pp. 915-920.

- [205] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, "Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, 187 (2009) pp. 165-181.
- [206] C. Ziogou, S. Voutetakis, S. Papadopoulou, M. C. Georgiadis, "Modeling, simulation and experimental validation of a PEM fuel cell system", *Computers & Chemical Engineering*, 35 (2011) pp. 1886–1900.
- [207] T.H. Bradley, B.A. Moffitt, D.N. Mavris, T.F. Fuller, D.E. Parekh, "Hardware-in-the-Loop Testing of a Fuel Cell Aircraft Powerplant", *Journal of Propulsion and Power*, 25 (2009), pp. 1336–1344
- [208] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review, *Int J Hydrogen Energy*, (2007), Vol. 32, pp. 4365-4380.
- [209] Z. Lukacs, The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 432 (1997) pp. 79-83.
- [210] M. Sluyters-Rehbach, Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions, *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994) pp. 1831-1891.
- [211] Y. Fujita, H. Nakamura, T. Muto, An electrochemical oxygen separator using an ion-exchange membrane as the electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry*, 16 (1986) pp. 935-940.

Conception et validation expérimentale d'une cellule électrochimique de type PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air

Ce travail concerne la mise au point d'une cellule électrochimique de technologie PEM pour l'appauvrissement en oxygène d'un flux d'air. L'idée de départ consiste à répondre aux problématiques des photo-bioréacteurs en ce qui concerne le contrôle de la quantité d'oxygène nécessaire pour la croissance des micro-organismes. Deux axes principaux sont indispensables pour notre étude. Au début, nous avons étudié l'aspect technologique vu que la cellule électrochimique à concevoir n'est que le fruit de la combinaison d'une demi-pile à combustible au niveau de la cathode (réduction de l'oxygène) avec un demi-électrolyseur de l'eau à l'anode. De ce fait, le choix des matériaux des différents constituants de cette cellule passe par l'étude des systèmes pile à combustible et électrolyseurs de même type PEM. Cette étude nous a permis ensuite de concevoir notre cellule et de la valider expérimentalement. En parallèle, la cellule électrochimique, sujet de cette étude, est conçue pour fonctionner principalement en tant que cellule d'appauvrissement en oxygène de l'air. La réaction électrochimique clé qui contrôle ce mode de fonctionnement est la RRO. Néanmoins, l'étude cinétique de cette réaction passe par l'étude de deux autres réactions se passant lorsque notre cellule fonctionne en mode électrolyseur de l'eau. Ce dernier mode de fonctionnement a été pris en compte lors de notre conception du banc d'essai. En électrolyse, un dégagement d'hydrogène s'effectue à la cathode et un dégagement d'oxygène à l'anode aura lieu. Le relevé des paramètres des deux réactions a été utile pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction principale; réaction de réduction de l'O₂ à la cathode.

Mots clés : oxygène, électrolyse, pile à combustible, cinétique, appauvrissement.

Design and experimental validation of a PEM electrochemical cell for oxygen depletion from an air flow

This work concerns the conception of a PEM electrochemical cell for oxygen depletion from an air flow. The starting idea consists in finding solution for the problem of photo-bioreactors regarding the control of the oxygen amount necessary for the growth of microorganisms. Two main areas are essential for our study. At first, we studied the technological aspect since the electrochemical cell design is the result of a combination of a half-fuel cell at the cathode compartment (reduction of oxygen) with a half-water electrolyzer at the anode. Therefore, the choice of materials for the different constituents of the cell passes through the study of PEM fuel cell systems and electrolyzers as well. This study allowed us to design and experimentally validate our cell. In parallel, the electrochemical cell, subject of this study, is designed to function primarily as cell of oxygen depletion. The reaction key which control mode is the ORR. However, the kinetic study of this reaction involves the study of two other reactions when our cell operates in the water electrolyser mode. The latter mode has been taken into account in our design of the test bench. In electrolysis, hydrogen evolution takes place at the cathode and oxygen evolution at the anode will occur. The survey of the kinetic parameters of these two reactions was useful for determining the kinetic parameters of the main reaction; reduction reaction of O₂ at the cathode.

Key words: oxygen, electrolysis, fuel cell, kinetic, depletion.