



HAL
open science

Caractérisation des hétérogénéités de fonctionnement et de dégradation au sein d'un électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM)

Julian Parra-Restrepo

► **To cite this version:**

Julian Parra-Restrepo. Caractérisation des hétérogénéités de fonctionnement et de dégradation au sein d'un électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0044 . tel-02942062

HAL Id: tel-02942062

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02942062>

Submitted on 17 Sep 2020

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>

École doctorale SIMPPÉ : Sciences et Ingénierie des Molécules des Produits des Procédés et de
l'Énergie

THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de L'Université de Lorraine

Spécialité : Énergie et Mécanique

Caractérisation des hétérogénéités de fonctionnement et de dégradation au sein d'un électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM)

Présentée par

Julian PARRA RESTREPO

Soutenue publiquement le 29 mai 2020

Composition du jury :

Rapporteurs :	Mme. Elena SAVINOVA M. Pierre MILLET	Professeur, ICPEES, ECPM, Université de Strasbourg Professeur, ICMMO - ERIEE, Université Paris-Saclay
Examineurs :	Mme. Sophie DIDIERJEAN M. Frédéric MAILLARD (Président du jury)	Professeur, LEMTA, Université de Lorraine Directeur de recherche CNRS, LEPMI, Grenoble INP
Encadrants :	M. Gaël MARANZANA M. Jérôme DILLET	Professeur, LEMTA, Université de Lorraine Ingénieur docteur, LEMTA, Université de Lorraine
Invités :	M. Loïc ANTOINE M. Nicolas RICHEL M. Eric GERNOT	Ingénieur hydrogène et piles, ADEME Ingénieur-chercheur, Air Liquide Ingénieur-chercheur, AREVA H2Gen

Remerciements

Réaliser une thèse signifie entreprendre un chemin plein de péripéties. Cependant, on ne le parcourt pas seuls car on a la chance d'être accompagné par de nombreuses personnes qui contribuent à sa réussite. Aujourd'hui, je suis parvenu au bout de ce chemin et je tiens à remercier celles et ceux qui m'ont aidé à en arriver là.

Je voudrais commencer par remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci aux rapporteurs, Elena Savinova et Pierre Millet, pour leurs commentaires très enrichissants ainsi qu'au président du jury, Frédéric Maillard, pour la gestion impeccable d'une soutenance réalisée par visioconférence dans des conditions inhabituelles. Merci également à mon référent ADEME, Antoine Loïc, pour son accompagnement ainsi qu'à Eric Gernot pour sa participation active dans mon comité de suivi.

Les qualités et l'investissement des encadrants jouent énormément sur le succès d'une thèse. J'ai pu constater cela grâce aux trois personnes admirables que j'ai eu la chance d'avoir pour me guider :

Gaël Maranzana, tes capacités scientifiques n'ont pas de limites et chaque jour j'ai été surpris de le remarquer. Merci pour toutes ces heures de discussion et d'analyse qui ont consolidé les fondations de cette thèse. (10⁶)

Jérôme Dillet, j'admire ton dévouement au travail. Les bancs expérimentaux sont la base de tout le travail réalisé et sans toi rien ne serait possible. Ton efficacité m'a impressionné, et j'espère avoir appris un peu de toi.

Sophie Didierjean, tu es une personne multitâche. Merci d'avoir suivi ma thèse en parallèle. Tes compétences d'analyse et de critique ont été clés dans les moments décisifs.

J'ai eu la chance de faire ma thèse au LEMTA et l'honneur de rejoindre l'équipe Pile. Un grand merci à Julia pour son sourire constant, Assma pour toujours prendre le lead pour faire un resto, Jean-Christophe pour toujours proposer des activités d'intégration lors des grands événements sportifs, Olivier pour ses conversations intéressantes lors de la pause-café, Kevin et Feina, toujours prêts à aider dans la salle chimie. Merci Nicolas, tu m'as beaucoup appris sur l'électrolyse, tu étais toujours prêt à discuter et à partager tes connaissances. Fabrice et Heathcliff, merci de m'avoir fait confiance pour créer des liens avec la Colombie ; vous allez accomplir des grandes choses avec le master et avec l'hydrogène. Merci également à Pascal Boulet, Céline, Valérie et toutes les autres personnes qui travaillent pour que tout se passe de la meilleure manière. Ludovic, merci pour ta réactivité et j'attends toujours ma RAM de 100 Gb !

Merci à toute l'équipe technique. Jeremy, ne t'inquiète pas, il y aura un autre doctorant qui va te ramener des PTLs à couper. Jean-Yves, on a pu tester les ultrasons grâce à toi. Hadrien, je m'en souviendrai toujours de tes passages au bureau où on pouvait discuter pendant des heures. Franck, je sais que tu vas réussir dans tes projets.

Sans doute, le chemin parcouru lors d'une thèse ne serait pas le même sans toutes les personnes qu'on a l'occasion de rencontrer. La thèse termine et on doit évoluer professionnellement mais les amis resteront pour toujours. Peeepe (Giuseppe), tu es un ami inconditionnel, nos moments pour « philosopher » étaient uniques ; merci parce que tu as su m'encourager quand il le fallait. Mathilde, mon associée ! je sais que nos conversations sur comment entreprendre et changer le monde vont continuer. Peña, plus que mon ami, mon frère colombien. Arthur, garde toujours ce sourire contagieux. Lucas, Mehdi mes amis de sport et de sortis, on se reverra bientôt dans sud. Rémi, je t'ai accueilli comme stagiaire et maintenant je te vois sur la voie de la réussite de ta thèse, bonne chance. Un grand merci à Juan, Axel, Anas, Romain, Shirin, Solange, Benoît, Morgan, Justine et tous les autres.

Bon courage à la nouvelle génération. Zarina, Ferial, Apynia Meriem, Alice et tous les autres, je sais que vous allez très bien réussir.

Je garde une place spéciale pour mes amis de bureau avec qui j'ai échangé et rigolé tout au long de ma thèse. Mylène, tu es une personne avec beaucoup de qualités, toujours prête à écouter à aider ; et tes gâteaux sont les meilleurs. Milhad, tu es très fort ! J'ai beaucoup appris de toi. Salah, c'était toujours intéressant de finir les journées avec un échange sur nos cultures. Et bien sûr, Saïd qui est parti un peu plus tôt mais qui nous apportait toujours sa bonne humeur.

Merci aussi à ceux qui étaient au début et qui m'ont fait découvrir la vie de doctorant. Merci Thomas Loussouarn, Thomas Gaumont, Sofyane Abbou, Ahmad et aux autres.

Je remercie également à mes amis du club de plongée, vous avez aussi joué un rôle important au long de ces trois dernières années. À bientôt sous l'eau.

Un grand merci à Lauriane. Tu m'as accompagné patiemment et tu as été une source de motivation lors de la dernière ligne droite.

Je termine par ma famille, les personnes le plus importantes dans ma vie. Chaque journée de travail, chaque effort réalisé a été pour vous. Je dédie cette réussite à mère et à mon père, vous êtes mon inspiration et mon exemple à suivre. Je vous aime énormément !

Table des matières

TABLE DES MATIÈRES	III
LISTE DE SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	IX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 GÉNÉRALITÉS DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU	5
1.1 CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE ET DE L'HYDROGÈNE	6
1.1.1 L'hydrogène	7
1.1.2 Consommation d'hydrogène	7
1.1.3 Nouvelles applications	8
1.1.4 Production d'hydrogène	10
1.2 L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU	12
1.2.1 Type d'électrolyseurs	13
1.2.2 Aspects thermodynamiques de l'électrolyse.....	17
1.2.3 Surtensions d'électrolyse	21
1.2.4 Rendement de l'électrolyse.....	22
1.2.5 Cinétique des réactions	25
1.3 LA CELLULE D'ÉLECTROLYSE PEM.....	27
1.3.1 Membrane électrolyte	27
1.3.2 Catalyseurs anodique et cathodique.....	28
1.3.3 PTLs.....	31
1.3.4 Plaques Bipolaires.....	35
1.4 VIEILLISSEMENT	36
1.5 REVIEW STACKS PEM DE L'INDUSTRIE	42
1.5.1 Rendement d'un stack et du système	43
1.5.2 Fabricants d'électrolyseurs PEM	44
CHAPITRE 2 OUTILS DE DIAGNOSTIC ET BANC EXPÉRIMENTAL	47
2.1 OUTILS DE DIAGNOSTIC	48
2.1.1 Courbe de polarisation	48
2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	50
2.1.3 Voltampérométrie cyclique.....	54
2.1.4 Electrodes de référence	56

2.2	CELLULES SEGMENTÉES DANS LA LITTÉRATURE	59
2.3	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	74
2.3.1	Cellule segmentée	74
2.3.2	Banc expérimental	76
2.3.3	Acquisition des données	79
2.4	CONCLUSIONS	80
CHAPITRE 3 ÉTUDE DES PARAMÈTRES		81
3.1	ÉTUDE DE PARAMÈTRES	82
3.1.1	La pression	82
3.1.2	Température	83
3.1.3	Perméation d'hydrogène	84
3.1.4	Coefficient de stœchiométrie	86
3.1.5	Coefficient de diffusion et d'électro-osmose	89
3.2	POTENTIEL DES ÉLECTRODES LORS D'UNE PHASE D'ARRÊT	92
3.2.1	Phase d'arrêt avec circulation d'eau	94
3.3	CONCLUSIONS	96
CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DU TRANSPORT DE L'EAU ET DE L'OXYGÈNE DANS LA COUCHE POREUSE (PTL)		99
4.1	PRÉSENTATION ET CARACTÉRISATION DES PTLs	100
4.1.1	Porosimétrie par intrusion de mercure - MIP	100
4.1.2	Microscopie à force atomique – AFM	102
4.1.3	Mesure de la perméabilité	103
4.2	COMPARAISON DES PERFORMANCES EN FONCTION DE LA PTL	104
4.2.1	Faibles densités de courant :	105
4.2.2	Hauts densités de courant :	106
4.3	RÉSISTANCE DE CONTACT ENTRE LA COUCHE CATALYTIQUE ET LA PTL	108
4.3.1	Modèle de la Résistance de constriction	108
4.3.2	Résistance due à la couche d'oxyde	114
4.4	PROBLÈMES DE TRANSPORT	116
4.4.1	Hystérésis des courbes de polarisation	117
4.4.2	Influence de la pression sur les problèmes de transport	118
4.4.3	Caractérisation locale des problèmes de transport	121
4.4.4	Caractérisation locale de la PTL-VS	123
4.5	CONCLUSIONS	124

CHAPITRE 5 HÉTÉROGÉNÉITÉS DE TEMPÉRATURE, COURANT ET TENSION LE LONG DE LA CELLULE.....	127
5.1 PROPRIÉTÉS DE LA MEMBRANE	128
5.1.1 La teneur en eau	128
5.1.2 Conductivité protonique.....	129
5.2 TECHNIQUE DE MESURE DE LA TEMPÉRATURE DE LA MEMBRANE	132
5.2.1 Première étape: étalonnage de la HFR avec température contrôlée.....	132
5.2.2 Deuxième étape : calcul de la température de la membrane lors de la courbe de polarisation	134
5.3 SIMULATIONS D'HÉTÉROGÉNÉITÉS : CONDITIONS RÉELLES DE FONCTIONNEMENT	138
5.3.1 Hétérogénéités de température.....	139
5.3.2 Modèle simplifiée d'évacuation de la chaleur	143
5.3.3 Profil de densité de courant.....	146
5.4 CONCLUSIONS	149
CHAPITRE 6 ÉTUDE DE VIEILLISSEMENT	151
6.1 PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT	152
6.2 DENSITÉ DE COURANT IMPOSÉE : MODE GALVANOSTATIQUE	153
6.2.1 Evolution de la résistance haute fréquence (HFR) : contribution ohmique	155
6.3 AUGMENTATION DU SERRAGE – INFLUENCE D'UN REVÊTEMENT D'OR SUR LA PTL ..	158
6.3.1 Résistance électrique des PTLs.....	162
6.3.2 Profil de densité de courant.....	163
6.4 ANALYSE POST-MORTEM.....	163
6.5 TENSION DE CELLULE IMPOSÉE : MODE POTENTIOSTATIQUE	169
6.5.1 Limite de tension : 1.8 V (Test F).....	169
6.5.2 Limite de tension : 2 V (Test G)	174
6.5.3 Analyse de la HFR : Test F à Test G-1	178
6.5.4 Water starvation	180
6.6 CONCLUSIONS	183
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	185
ANNEXE A. RÉSISTANCE DE CONSTRICTION	191
ANNEXE B. DIAGRAMMES DE POURBAIX	197
BIBLIOGRAPHIE	199

Liste de symboles et abréviations

α	Coefficient de transfert de charges	[-]
γ	Tension superficielle	[N m ⁻¹]
ΔH	Variation d'enthalpie	[J mol ⁻¹]
ΔG	Variation de l'énergie libre de Gibbs	[J mol ⁻¹]
ΔS	Variation d'entropie	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
ϵ	Porosité de la PTL (ouverte)	[-]
ϵ^*	Porosité de la PTL (totale)	[-]
ϵ_{elec}	Rendement électrique	[-]
ϵ_{ener}	Rendement énergétique	[-]
ϵ_f	Rendement faradique	[-]
ϵ_{stack}	Rendement d'un stack	[-]
ϵ_{sys}	Rendement du système	[-]
ζ	Coefficient d'électro-osmose	[mol _{H₂O} mol _{H⁺} ⁻¹]
η_{act}	Surtension d'activation	[V]
η_{ohm}	Surtension ohmique	[V]
η_{lim}	Surtension de transport de masse	[V]
λ_m	Teneur en eau de la membrane	[-]
μ	Viscosité dynamique	[Pa s]
ξ	Coefficient de stœchiométrie d'eau	[-]
ξ^*	Coefficient de stœchiométrie critique	[-]
ρ	Masse volumique	[kg m ⁻³]
ρ_{dry}	Densité de la membrane sèche	[kg m ⁻³]
σ_m	Conductivité protonique de la membrane	[S cm ⁻¹]
ϕ^e	Potentiel de l'électrolyte	[V]
ϕ^m	Potentiel de la phase métallique	[V]
φ	Angle de déphasage / Densité de flux thermique	[-] / [W m ⁻²],
ω	Vitesse angulaire	[rad s ⁻¹]
a_j	Activité des espèces j	[-]
α_{PTL}	Diffusivité thermique de la PTL	[m ² s ⁻¹]
C_{dl}	Capacité de double couche	[F]
C_p	Capacité calorifique massique	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]
D_{dif}^m	Coefficient de diffusion	[m ² s ⁻¹]
D_p	Diamètre des pores de la PTL	[m]
E_{ther}	Potentiel thermoneutre	[V]
E_{rev}	Potentiel réversible	[V]
E_{rev}^o	Potentiel réversible standard	[V]
E_{spe}	Consommation spécifique du système	[kWh Nm _{H₂} ⁻³]

e_{PTL}	Epaisseur de la PTL	[mm]
e_m	Epaisseur de la membrane	[μm]
f	Fréquence	[Hz]
f_r	Facteur de rugosité	[-]
H_k	Constante d'Henry	[$\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$]
HFR	Résistance haute fréquence	[Ωcm^2]
j	Unité imaginaire	[-]
I	Courant	[A]
i	Densité de courant	[A cm^{-2}]
i_0	Densité de courant d'échange	[A cm^{-2}]
i_{lim}	Densité de courant limite	[A cm^{-2}]
i_{perm}	Densité de courant de perméation	[A cm^{-2}]
K	Perméabilité intrinsèque	[m^2]
M	Masse molaire	[g mol^{-1}]
N_c	Nombre de cellules d'un stack	[-]
N_{dif}^m	Débit de diffusion à travers la membrane	[mol s^{-1}]
$N_{E.M}^m$	Débit d'électro-osmose à travers la membrane	[mol s^{-1}]
n	Nombre d'électrons échangés	[-]
\dot{n}_{H_2}	Débit d'hydrogène produit	[mol s^{-1}]
P	Pression	[Pa]
P^0	Pression standard	[Pa]
P_{elec}	Puissance électrique stack	[kW]
P_{aux}	Puissance consommée par les systèmes auxiliaires	[kW]
PCI	Pouvoir Calorifique Inferieur	[kWh Nm^{-3}]
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur	[kWh Nm^{-3}]
Q_{inner}	Charges échangeables sur les sites moins accessibles	[μC]
Q_{outer}	Charges échangeables sur les sites plus accessibles	[μC]
Q_{total}	Total de charges échangées	[μC]
Q_{IrO_2}	Charge de référence de l'oxyde d'iridium	[$\mu\text{C cm}^{-2}$]
R_e	Résistance électrique entre la PTL et la couche catalytique (totale)	[Ωcm^2]
R_t	Résistance totale de cellule	[Ωcm^2]
R_{ct}	Résistance de transfert de charges dans la couche catalytique	[Ωcm^2]
R_{CL}^c	Résistance de constriction dans la couche catalytique	[Ωcm^2]
R_{PTL}^c	Résistance de constriction dans la PTL	[Ωcm^2]
R_{HF}	Résistance haute fréquence	[Ωcm^2]
$R_{PTL}^{TiO_2}$	Résistance de la couche d'oxyde de titane	[Ωcm^2]
S_c	Surface géométrique de l'électrode/CL	[cm^{-2}]
T	Température	[$^{\circ}\text{C}$] – [K]
t	Temps	[s]

U_{Ω}	Vieillessement par pertes ohmiques	[V]
U_{cata}	Vieillessement des électrodes	[V]
U_{cell}	Tension de Cellule	[V]
U_{stack}	Tension de stack	[V]
v_b	Vitesse de balayage	[mV s ⁻¹]
W_{elec}	Travail électrique	[J mol ⁻¹]
Z	Impédance spécifique	[Ω cm ²]

Constantes physiques

F	Constante de Faraday	96 485 C mol ⁻¹
R	Constante de gaz parfaits	8.31447 J K ⁻¹ mol ⁻¹

Indices

a	Anode
act	Activation
atm	Atmosphérique
aux	Auxiliaire
c	Cathodes
cap	Capillaire
cata	Catalyseurs
CL	Couche Catalytique
com	Composants
con	Contact
elec	Electrique
g	Gaz
m	Membrane
l	Liquide
lim	Limite
mes	Mesuré
max	Maximal
ohm	Ohmique
p	Pore
perm	Perméation
rev	Réversible
sys	Système
t	Total
ther	Thermoneutre

Abréviations

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AEM	<i>Anion Exchange Membrane</i>
AFM	Microscopie à force atomique
AME	Assemblage Membrane Electrodes
AST	<i>Accelerated Stress Testing</i>
BOP	<i>Balance of Plant</i>
CAES	<i>Compressed air energy storage</i>
CAPEX	Dépenses d'investissement
CCE	<i>Catalyst Coated Electrode</i>
CCM	<i>Catalyst Coated Membrane</i>
CEI	Capacité d'échange ionique
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
DOE	<i>Department of Energy</i>
ECSA	Surface active électrochimique
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
FCH JU	<i>Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking</i>
GDE	<i>Gas Diffusion Electrode</i>
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i>
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
HFR	Résistance haute fréquence
IEA	<i>International Energy Agency</i>
MIP	Porosimétrie par intrusion de mercure
MPL	<i>Microporous Layer</i>
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i>
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OPEX	Dépenses d'exploitation
PCB	<i>Printed Circuit Board</i>
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (membrane échangeuse à ions)
PFSA	Membrane perfluorosulfonée acide
PTL	Porous Transport Layer
RHE	Électrode réversible à hydrogène
SOEC	<i>Solid Oxide Electrolyzer Cell</i>
STEP	Station de Transfert d'Énergie par Pompage
TEM	Microscopie électronique en transmission
VC	Voltampérométrie Cyclique

Introduction

Les usages de l'hydrogène dans l'industrie se sont multipliés principalement au cours du siècle passé. Il est devenu un élément couramment utilisé, entre autres pour le raffinage du pétrole, la production d'ammoniac ou de méthanol. Plus récemment, celui-ci bénéficie d'une attention particulière grâce à ses nouvelles applications tout au long de la chaîne énergétique qui permettent de réduire les émissions de carbone. Par exemple, il peut être mis en œuvre au sein des piles à combustible pour le transport, les applications stationnaires, ou être injecté dans le réseau de gaz naturel (power-to-gas). Ainsi, la demande d'hydrogène augmente chaque année stimulée par l'industrie et les applications émergentes.

Traditionnellement l'hydrogène est produit à partir de sources fossiles comme le gaz naturel ou le charbon. Cependant, ces méthodes doivent être remplacées pour répondre à la demande croissante tout en restant dans le cadre de la transition énergétique. Parallèlement, il est nécessaire d'augmenter la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique afin d'accélérer cette transition. Cependant, des systèmes de stockage doivent être mis en place pour équilibrer le réseau lors des périodes d'intermittence et valoriser l'énergie excédentaire.

L'électrolyse de l'eau se présente comme une technologie capable de concilier ces deux besoins. Elle peut utiliser l'énergie issue de sources renouvelable intermittentes pour produire de l'hydrogène. C'est pourquoi, cette technologie peut contribuer au déploiement de ces sources d'énergie.

Comme le montrent les données d'intégration énergétique de l'IEA (*International Energy Agency*), il y a eu une augmentation des nouvelles installations d'électrolyse au cours de la dernière décennie visant à produire de l'hydrogène vert (**Figure 0.1**). La plupart de ces installations utilisent des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane* - PEM). La puissance moyenne des électrolyseurs a augmenté également en passant de 0.1 MWe entre 2000 – 2009 à 1 MWe entre 2015 – 2019. Cela indique que le secteur est passé des petits projets de démonstration à des applications à l'échelle commerciale.

Cependant, ce n'est que le début pour le secteur de l'électrolyse PEM. Il est nécessaire d'aller un pas plus loin pour fabriquer des électrolyseurs de plus de 10 MWe pour répondre à la demande croissante d'hydrogène. Cela doit être fait en réduisant le coût de fabrication et d'opération (ce qui se traduit par une augmentation du rendement et de la durabilité) pour que la technologie devienne plus compétitive.

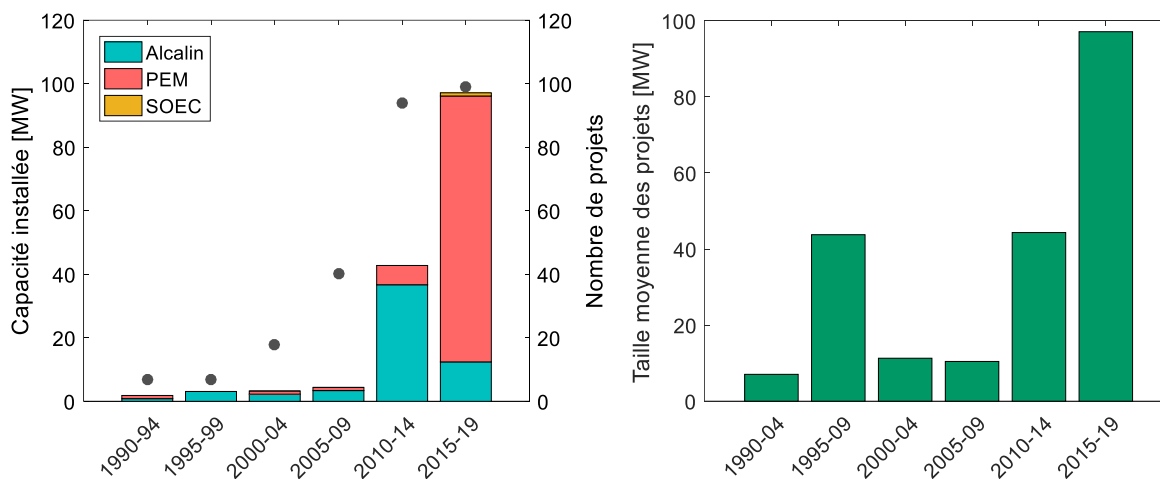


Figure 0.1. Suivi des nouvelles installations d'électrolyseurs PEM. Source IEA [1].

Une manière d'augmenter la puissance en limitant le coût de fabrication, consiste à augmenter la surface active des cellules constituant un empilement (ou stack). Toutefois, les surfaces actives de grande taille sont davantage soumises à des hétérogénéités de fonctionnement qui se répercutent sur le rendement et la durabilité. Ces hétérogénéités peuvent être causées par des problèmes d'assemblage, de conception, d'inhomogénéité des composants, de tolérances d'usinage trop importantes, de problèmes thermiques et de problèmes de transport de matière. Le développement d'un électrolyseur segmenté est une très bonne solution pour étudier les hétérogénéités en permettant d'accéder aux phénomènes locaux. Cependant, peu d'électrolyseurs instrumentés localement ont été utilisés dans la communauté scientifique, ce qui a limité leur compréhension jusqu'à présent.

La durabilité des stacks comprise entre 25 000 et 50 000 heures reste limitée à cause de nombreux mécanismes de vieillissement non compris. L'inexistence d'un protocole standard accéléré et la durée importante de fonctionnement (3 à 5 ans) ne permettent pas de comparer de façon quantitative les résultats des différents groupes de recherche et rendent difficile la synthèse des travaux parus dans la littérature.

Dans ce contexte, l'objectif premier de cette thèse est de caractériser les hétérogénéités de fonctionnements causées par les défauts de composants (notamment les PTL), le transport de matière et la distribution de température, pour ainsi contribuer à l'augmentation des surfaces actives (jusqu' à 1 m²) et du rendement. Le second objectif est d'identifier les mécanismes de vieillissement associés à ces hétérogénéités et les modes d'opération optimaux pour prolonger la durabilité des électrolyseurs.

Les travaux réalisés sont présentés dans ce manuscrit selon la structure décrite ci-dessous.

- Le Chapitre 1 introduit le contexte énergétique et la place de l'hydrogène à l'heure actuelle. La technologie d'électrolyse à membrane échangeuse de protons est détaillée au travers d'une étude bibliographique.

- Le Chapitre 2 présente les techniques de mesure ainsi que la cellule segmentée qui a été développée au LEMTA pour accéder aux phénomènes locaux. Une étude bibliographique vient justifier les choix techniques réalisés et présente quelques observations obtenues par la communauté scientifique grâce aux cellules d'électrolyse segmentées.

Les quatre chapitres suivants présentent les études réalisées et les résultats obtenus :

- Le Chapitre 3 est dédié à une étude de sensibilité aux paramètres comme la température, la pression et la stœchiométrie. Ces études permettent d'analyser les hétérogénéités causées par les faibles stœchiométries (*water starvation*) ainsi que les potentiels des électrodes lors d'une phase d'arrêt.
- Une fois l'influence des paramètres comprise, le Chapitre 4 est consacré à l'influence de la PTL sur les hétérogénéités de fonctionnement et sur le rendement. Ceci, en tenant compte de la résistance de contact avec la couche catalytique et des problèmes de transport de matière (gaz/eau).
- Le Chapitre 5 est dédié à l'étude des hétérogénéités de fonctionnement liées à la distribution de température. Dans ce chapitre, une nouvelle méthode permettant d'estimer la température de la membrane est proposée.
- Finalement, le Chapitre 6 est dédié à l'indentification des mécanismes de vieillissement. Pour ce faire, un protocole de vieillissement accéléré est proposé.

Cette thèse, réalisée au LEMTA, a été cofinancée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et la région Grand Est.

Chapitre 1

Généralités de l'électrolyse de l'eau

La première partie de ce chapitre situe les objectifs de cette thèse dans le contexte énergétique actuel. Nous introduisons de manière générale l'hydrogène, ses usages comme vecteur énergétique et ses méthodes de production.

Dans une deuxième partie, nous exposons l'électrolyse, ses concepts théoriques et les avantages des électrolyseurs PEM par rapport aux autres technologies. Nous faisons ensuite une description détaillée des composants d'une cellule d'électrolyse PEM, puis, nous présentons un résumé des travaux réalisés dans la littérature en accordant une attention particulière à la couche poreuse anodique (PTL). Nous terminerons ce chapitre essentiellement bibliographique par une analyse de vieillissement et par une revue des principaux producteurs industriels mondiaux de Stack électrolyseur PEM.

1.1 Contexte énergétique et de l'hydrogène

La société actuelle bénéficie de nombreuses infrastructures qui ont été développées pour le transport de l'eau, du gaz et de l'électricité afin permettre leur diffusion dans les secteurs résidentiels et industriels. En plus de ces infrastructures, des technologies ont dû être mises au point pour assurer toute la chaîne de production et de distribution de ces ressources. Cette chaîne comprend la prospection (dans le cas de ressources fossiles), l'extraction, le traitement et finalement l'acheminement vers les lieux d'utilisation.

La logique actuelle de centralisation énergétique permet un accès relativement abordable aux énergies lorsque que la consommation est située à proximité des centres de distribution. Cependant, de nombreuses zones rurales ou isolées ne bénéficient pas de cet avantage : le développement de lignes de distribution étant parfois impossible à cause de l'environnement (en haute montagne par exemple) ou à cause de l'investissement colossal nécessaire. C'est pourquoi des solutions alternatives, comme l'utilisation de sources renouvelables d'énergie, apparaissent de plus en plus afin de répondre à de tels besoins spécifiques.

L'utilisation des sources renouvelables est d'autant plus justifiée dans le contexte de changement climatique. La demande énergétique mondiale augmente constamment et les principales sources d'énergies sont d'origine fossile et carbonée, comme le charbon ou le pétrole, dont l'utilisation massive résulte dans l'émission de grandes quantités de produits polluants dans l'atmosphère. Cela se traduit entre autres par la pollution de l'air (responsable de 7 Millions de morts par an selon l'OMS), l'augmentation de la température moyenne de la terre, l'acidification des océans, la fonte de glacier et l'augmentation du niveau des océans. Une transition vers les sources renouvelables d'énergie permettrait de réduire ces effets négatifs sur la planète.

Néanmoins, l'utilisation de sources renouvelables telles que l'éolien et le solaire entraîne la nécessité de stocker l'énergie produite. En effet, étant donné l'intermittence de ces sources d'énergie, il est indispensable de permettre aux utilisateurs de consommer l'énergie dans un temps plus ou moins long après sa production lorsqu'elles sont utilisées dans des zones isolées. De même, le stockage est nécessaire lorsque ces sources sont connectées directement au réseau. Il est estimé qu'actuellement le réseau électrique ne peut pas supporter plus de 30-40 % d'énergie intermittente non prédictible à cause du problème d'équilibrage de la fréquence. Au-delà de ce pourcentage, et considérant les stratégies d'effacement actuelles, le gestionnaire du réseau ne pourrait pas garantir l'équilibre de l'offre et la demande. Le stockage massif permettrait de valoriser l'énergie électrique excédentaire tout en rendant un service au réseau pour ainsi permettre le déploiement des énergies renouvelables à très grande échelle.

Plusieurs technologies de stockage sont envisagées aujourd'hui en fonction du domaine d'application, du niveau de maturation, de la capacité et de la durée de stockage. Parmi ces

technologies se trouvent le pompage hydro-électrique (Station de transfert d'énergie par pompage - STEP), la compression d'air (Compressed air energy storage - CAES), les volants d'inertie, les batteries électrochimiques, le stockage par chaleur (chaleur sensible, chaleur latente et réactions exothermiques/endothérmiques), le stockage électromagnétique et enfin le stockage par production d'hydrogène (électrolyse de l'eau) [2]–[5].

Cette dernière, l'électrolyse de l'eau, est parmi les solutions les plus prometteuses, notamment pour les temps de stockage longs. C'est la seule technologie envisageable pour réaliser le stockage inter-saisonnier. L'hydrogène produit peut être mis en œuvre au sein des piles à combustible pour les transports, les applications stationnaires, être valorisé dans de nombreuses applications industrielles (production d'ammoniac, raffinage du pétrole, etc.) ou être injecté dans le réseau de gaz naturel (power-to-gas). Ainsi, l'hydrogène peut participer à la décarbonation de la chaîne de notre système énergétique.

1.1.1 L'hydrogène

L'hydrogène a été nommé ainsi par Antoine Lavoisier en 1783 et clairement identifié en 1766 par Henry Cavendish après des travaux de Robert Boyle en 1671. Le dihydrogène (appelé dans ce manuscrit hydrogène par simplicité) est considéré comme un vecteur énergétique avec certaines similarités de l'électricité. La principale différence entre les deux est que l'hydrogène est un vecteur chimique, composé de molécules et non pas seulement d'électrons. Cela rend l'hydrogène attrayant car il est peut être stocké pendant de longues périodes ainsi que transporté de manière stable sur de longues distances comme cela se fait aujourd'hui avec le pétrole ou le gaz naturel.

La densité énergétique par unité de masse de l'hydrogène est très élevée par rapport aux autres ressources : son pouvoir calorifique inférieur (PCI) est de 33.3 kWh kg^{-1} soit 2 à 3 fois celui des hydrocarbures classiques. Cependant, l'hydrogène est l'élément le plus léger et a donc une faible densité énergétique par unité de volume. Cela implique que de plus grands volumes d'hydrogène doivent être utilisés pour répondre à des besoins énergétiques identiques ou qu'il doit être compensé ou liquéfié.

1.1.2 Consommation d'hydrogène

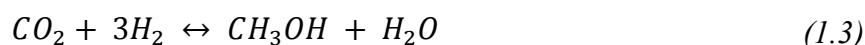
L'hydrogène n'a eu que peu d'applications après sa découverte. Aujourd'hui la situation est différente. Ce gaz est envisagé pour plusieurs nouvelles applications (section 1.1.3) et il est déjà utilisé dans de nombreux domaines industriels. Selon l'un des derniers rapports de l'IEA (*International Energy Agency*) [1], la consommation mondiale d'hydrogène pur est d'environ 73 millions de tonnes (Mt) par an, et la consommation d'hydrogène mélangé avec d'autres gaz est d'environ 45 Mt par an (**Figure 1.1**). Ainsi, les quatre principales utilisations de l'hydrogène

(sous forme pure et mixte) sont : le raffinage du pétrole (38 Mt par an – 33%), la production d'ammoniac (32 Mt par an – 27%), la production de méthanol (12 Mt par an – 11%) et la production d'acier via la réduction directe du minerai de fer (4 Mt par an – 3%). Le même rapport identifie que moins de 0.01 Mt par an est consommé par l'industrie des voitures à pile à combustible.

L'ammoniac est produit par le procédé de Haber-Bosch pour la fabrication d'engrais principalement [6], [7] :



La production à grande échelle de méthanol est basée sur la réaction catalytique du monoxyde/dioxyde de carbone et de l'hydrogène selon les deux réactions suivantes :



Une liste plus complète des différentes applications de l'hydrogène a été présentée par Bessarabov *et al.* [8].

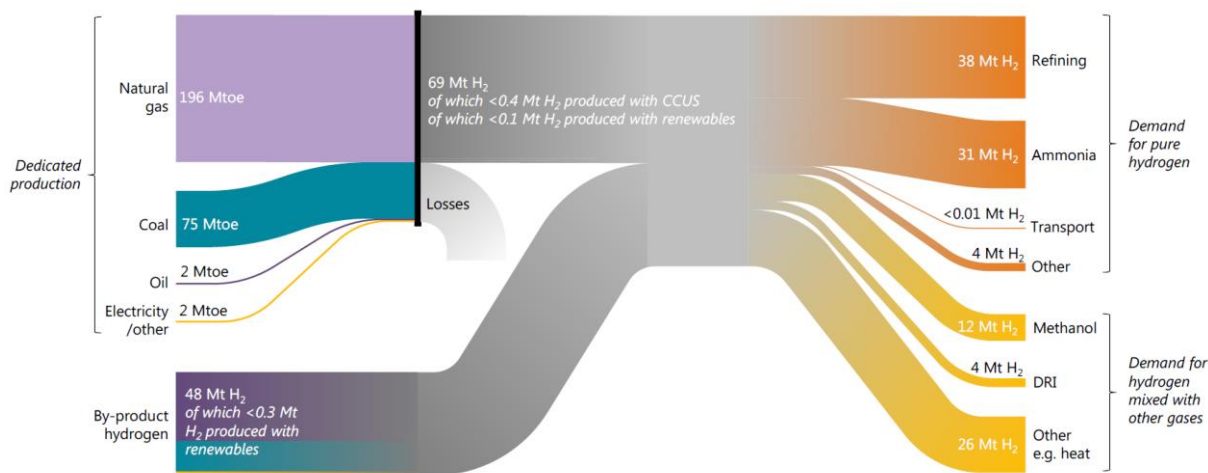


Figure 1.1. Consommation et production d'hydrogène par an au niveau mondial. Source IEA [1].

1.1.3 Nouvelles applications

Outre les applications de l'hydrogène déjà existantes dans l'industrie, celui-ci se profile pour des nouvelles applications notamment dans le secteur du transport, le secteur du chauffage des bâtiments, le chauffage à haute température dans l'industrie et le secteur chimique [9]

Selon le secteur et l'application, l'hydrogène peut être utilisé sous forme pure ou être combiné avec d'autres molécules pour produire des combustibles à base d'hydrogène ou des

matières premières. Le terme *Power-to-X* est utilisé pour désigner la conversion d'électricité en d'autres vecteurs énergétiques, où « X » représente le vecteur/combustible résultant. Ce terme peut donc être utilisé pour décrire la transformation de l'hydrogène produit par électrolyse. Par exemple, le *Power-to-Gas* fait référence à la production d'hydrogène lui-même ou à la production de méthane (méthane de synthèse) à partir d'hydrogène combiné avec du CO₂. Le *Power-to-Gas* fait aussi référence au fait d'injecter de l'hydrogène dans le réseau de gaz naturel pour obtenir un mélange des deux [10]–[12]. De même, le *Power-to-Liquid* fait référence la production de combustibles liquides à partir d'hydrogène.

Dans le secteur du transport, l'hydrogène offre une solution pour remplacer les combustibles habituellement utilisés. Celui-ci peut être utilisé sous forme pure au sein de tout véhicule équipé d'une pile à combustible et d'un moteur électrique (*Fuel cell electric vehicles*). Les voitures à pile combustible offrent une autonomie plus élevée et un temps de recharge plus court que les voitures à batterie. Les voitures actuelles peuvent stocker environ 5 kg d'hydrogène ce qui équivaut à environ 500 km d'autonomie. Néanmoins, le déploiement de voitures à pile à combustibles est ralenti en raison des prix des voitures et de l'hydrogène ainsi que du manque de stations de recharge. Actuellement, il y a près de 11200 voitures citadines à pile à combustible en circulation dans le monde. La plupart se trouvent aux États-Unis, au Japon et dans l'Union Européenne [13]. Ces voitures sont fabriquées principalement par Toyota, Honda, Hyundai et récemment par Mercedes-Benz qui propose des voitures hybrides avec des batteries.

L'hydrogène se profile également comme une option très compétitive pour le transport lourd et/ou de longues distances et dans le secteur des flottes captives. L'un des cas d'application les plus connus est le cas de chariots élévateurs. Les piles à combustible permettent de fournir des quantités importantes d'électricité en s'affranchissant d'émissions d'échappements qui peuvent être problématiques dans un environnement clos. D'autres exemples comme les bus, les bateaux, les camions ou encore les trains à pile à combustible peuvent aussi être cités. En Allemagne, deux trains de ce type ont été mis en circulation en 2018. La France prévoit de mettre en service ses premiers trains à pile combustible d'ici 2023, comme l'annonce le rapport de verdissement ferroviaire présenté à l'assemblée nationale en 2018 [14]. Par la suite, l'objectif est de remplacer les locomotives diesel des petites lignes régionales.

Dans le secteur maritime, ils existent des projets de démonstration de ferrys à pile à combustible. Pour le transport maritime de longues distances et le transport aérien, l'utilisation de combustibles liquides produits à partir d'hydrogène (*Power-to-Liquid*) apparaît comme une meilleure option.

Dans le secteur du chauffage, plusieurs solutions sont envisagées, notamment la cogénération avec des piles à combustible. Actuellement, ces installations fonctionnent à partir de gaz naturel fossile ou de biométhane, mais il sera possible dans l'avenir de les alimenter en

méthane de synthèse ou en hydrogène. Aujourd'hui, l'injection de jusqu'à 20 % (en volume) d'hydrogène peut aussi être une option envisagée en fonction du réseau et de l'utilisation finale du gaz [15].

1.1.4 Production d'hydrogène

L'hydrogène peut être produit à partir d'une diversité de sources d'énergie et de technologies. Il peut être extrait principalement des combustibles fossiles, de la biomasse et de l'eau.

La production d'hydrogène par l'industrie est une activité majeure à l'échelle mondiale. La demande d'hydrogène augmente chaque année et a presque triplé depuis 1975. Comme mentionné précédemment, actuellement l'industrie consomme environ 73 millions de tonnes d'hydrogène pur par an. La quasi-totalité de cet hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles : 75 % à partir du gaz naturel, 23 % à partir du charbon. La production annuelle d'hydrogène consomme environ 205 milliards de m³ de gaz naturel (6 % de la consommation mondiale de gaz naturel) et 107 Mt de charbon (2 % de la consommation mondiale de charbon) [1]. Actuellement, seul 2 % de l'hydrogène consommé est produit par l'électrolyse.

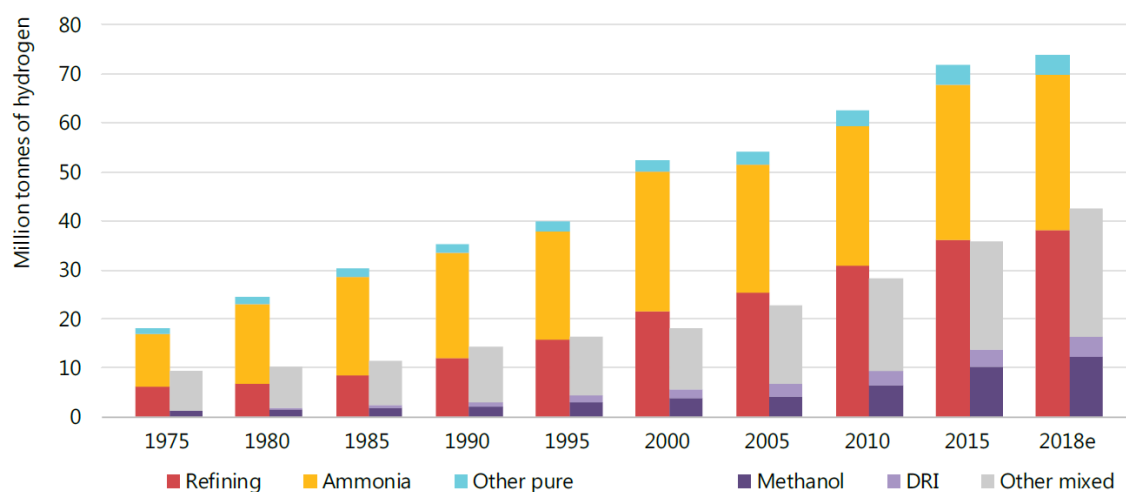


Figure 1.2. Historique de consommation d'hydrogène pur et mixte par an au niveau mondial. Source IEA [1].

L'hydrogène est donc notamment issu du gaz naturel en utilisant l'un de ces trois procédés : le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle et le reformage autotherme (une combinaison des deux procédés précédents). Le reformage est la technologie la plus utilisée. Celle-ci consiste à produire du gaz de synthèse (mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et d'une petite quantité de dioxyde de carbone) en faisant réagir le gaz naturel avec de la vapeur d'eau à haute température. Ensuite, le monoxyde de carbone réagit avec de l'eau pour produire de l'hydrogène supplémentaire et du dioxyde de carbone (*Water gas shift*).

L'hydrogène est aussi obtenu à partir du charbon ou de la biomasse en utilisant un procédé de gazéification. Celui-ci consiste à produire du gaz de synthèse en décomposant les combustibles solides en présence d'un réactif gazeux à haute température et sous pression (gaz carbonique, vapeur d'eau puis oxygène/air). Comme dans le reformage à la vapeur, le monoxyde de carbone est utilisé pour produire plus d'hydrogène en le faisant réagir avec de la vapeur d'eau. Cette méthode est principalement utilisée en Chine.

De l'hydrogène peut aussi être produit à partir de la biomasse en utilisant la méthanisation et ensuite le reformage. La méthanisation désigne la dégradation par des micro-organismes de la matière organique en milieu anaérobie, donc en absence d'oxygène. Ce processus donne comme résultat du compost (appelé digestat), et du biogaz composé entre autre d'environ 50 % à 70 % de méthane (CH₄) et de 20 % à 50 % de dioxyde de carbone. Le méthane produit peut donc être converti en hydrogène en utilisant, par exemple, le reformage à la vapeur. La méthanisation permet une valorisation des eaux résiduelles, des boues des stations d'épuration, des déchets municipaux ou encore des déchets industriels et agricoles.

L'utilisation massive des combustibles fossiles implique que la production d'hydrogène génère une quantité importante de dioxyde de carbone : 10 tonnes de CO₂ par tonne d'hydrogène (tCO₂ tH₂⁻¹) produit à partir de gaz naturel, 12 tCO₂ tH₂⁻¹ produit à partir des produits du pétrole, et 19 tCO₂ tH₂⁻¹ produit à partir du charbon. En conséquence, la production mondiale d'hydrogène est aujourd'hui responsable de 830 MtCO₂ par an, correspondant à 2.8 fois les émissions annuelles de CO₂ de la France (293 MtCO₂ pour l'année 2018 [16]).

L'électrolyse de l'eau offre une solution pour produire de l'hydrogène sans émission de gaz à effet de serre à condition que l'électricité provienne d'une source renouvelable. Malgré cet avantage, le taux de production d'hydrogène par électrolyse est encore très faible par rapport aux autres technologies (2 % comme mentionné ci-dessus). Cela est principalement dû au coût élevé de l'hydrogène résultant de cette technologie : le prix de l'hydrogène produit par électrolyse se trouve entre 3 – 7.5 USD kg⁻¹. En revanche, le prix de l'hydrogène issu du gaz naturel se situe entre 1 – 3.2 USD kg⁻¹ et celui obtenu à partir du charbon est entre 1.2 – 2.2 USD kg⁻¹. Ces prix changent en fonction du prix de la matière première et de la région de production. Dans le cas de l'électrolyse, le prix de l'électricité a une influence directe.

Il est prévu que le prix de l'hydrogène produit par électrolyse diminue d'environ 30 % d'ici 2030 [17] grâce à plusieurs facteurs : une augmentation de la capacité (puissance) et du rendement des électrolyseurs, une diminution de leur prix de fabrication et une diminution du prix de l'électricité provenant de sources renouvelables.

Pour conclure, il est important de noter que le développement et le déploiement des électrolyseurs et des sources renouvelables d'énergie sont directement liés. Pour avoir un ordre d'idée, si les 73 Mt d'hydrogène pur produits aujourd'hui étaient produites par électrolyse de

l'eau, cela entraînerait une demande annuelle d'électricité d'environ 3650 TWh¹, plus que la production annuelle d'électricité de l'Union Européenne.

Dans ce contexte, l'objectif général de cette thèse est de contribuer à l'augmentation du rendement (baisse de l'OPEX) et à la baisse du coût (CAPEX) des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM). L'augmentation de la taille des surfaces actives des électrolyseurs PEM est susceptible d'entraîner une baisse de 30% du CAPEX. Mais ces surfaces actives de grande taille ($> 1 \text{ m}^2$) seront davantage soumises à des hétérogénéités de fonctionnement dues notamment à des hétérogénéités de contraintes de serrage et de distribution/évacuation des réactifs/produits. L'augmentation du rendement peut être obtenue simplement en augmentant la température moyenne de fonctionnement, au prix de la diminution de la durabilité des systèmes si l'hétérogénéité de température (points chauds) n'est pas maîtrisée. Nous comprenons pourquoi la maîtrise des hétérogénéités permettra de diminuer le CAPEX et l'OPEX. Cette thèse est essentiellement consacrée à la caractérisation de ces hétérogénéités de fonctionnement, et aux mécanismes de vieillissements associés.

1.2 L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique endothermique qui convertit de l'énergie électrique en énergie chimique. Plus précisément, ce procédé permet la dissociation de la molécule d'eau en ses composants chimiques élémentaires : l'hydrogène et l'oxygène.

L'électrolyse nécessite de l'eau ainsi que de l'électricité. À partir de 9 litres d'eau, 1 kilogramme d'hydrogène et 8 kilogrammes d'oxygène peuvent être produits. Cet oxygène peut aussi être valorisé dans l'industrie ou dans le secteur de la santé.

La découverte de l'électrolyse est attribuée à deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753 - 1815) et Anthony Carlisle (1768 - 1840) en 1800. Ils ont fait cette découverte pendant qu'ils étudiaient les performances de la pile de Volta. Ces premiers travaux ont été réalisés en utilisant des solutions d'acide sulfurique. Les lois de l'électrolyse ont été formulées plus tard par Michael Faraday en 1834.

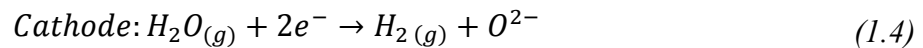
Depuis, beaucoup d'études ont été menées et plusieurs prototypes ont vu le jour. Indépendamment de la technologie d'électrolyse, les composants basiques sont toujours une électrode positive, une électrode négative, un électrolyte pour le transport d'ions et une source d'électricité (DC). Nous comptons aujourd'hui trois grandes familles d'électrolyseurs selon le type d'électrolyte qui sont décrites ci-dessous.

¹ Ce résultat est obtenu en supposant une consommation moyenne de 5 kWh kg⁻¹.

1.2.1 Type d'électrolyseurs

1.2.1.1 (SOEC)

Le principe de l'électrolyse SOECs consiste à décomposer des molécules de vapeur d'eau à des hautes températures, généralement entre 700 °C et 900 °C. En fonction de l'électrolyte utilisé, ces cellules peuvent conduire des anions d'oxygène (oxygène-SOEC) ou des protons d'hydrogène (proton-SOEC) [18], [19]. Au sein d'une cellule oxygène-SOEC, la décomposition se produit à la cathode et l'oxygène est produit à l'anode selon les réactions suivantes :



Une des caractéristiques de ces électrolyseurs est l'utilisation d'un électrolyte céramique conducteur d'ions O^{2-} (généralement de la zircone stabilisée à l'yttrium) [20]. L'hydrogène produit à la cathode est évacué avec la vapeur d'eau en excès.

L'intérêt de ce procédé est qu'il consomme moins d'électricité qu'un électrolyseur à basse température puisque l'augmentation de température réduit la tension réversible [18]. Cela peut être compris grâce aux explications thermodynamiques données dans la section 1.2.2.1. De plus, grâce à la température élevée, les cinétiques de réaction sont plus rapides au sein de ces électrolyseurs, ce qui permet de les opérer en dessous du potentiel thermoneutre. Ces deux caractéristiques permettent d'augmenter le rendement énergétique. De plus, il est envisageable d'alimenter le système en chaleur qui est une énergie moins chère que l'électricité, par exemple cette chaleur pourrait provenir du nucléaire de génération IV ou de chaleur fatale dans l'industrie.

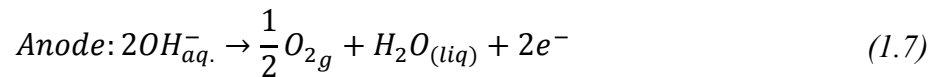
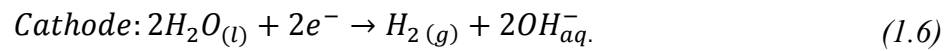
Néanmoins, ces électrolyseurs sont encore en développement. Leur principal inconvénient est la faible durabilité des matériaux céramiques et la difficulté de la gestion du système à haute température (étanchéité, cyclage thermique, etc.) [21], [22]. La technologie de proton-SOEC suscite de l'intérêt dans la littérature car celle-ci permet de réduire la température de fonctionnement (400 °C - 750 °C) et permet d'augmenter la durabilité des électrolyseurs haute température.

Nous pouvons conclure que cette technologie est encore en cours de développement. Quelques auteurs ont résumé l'avancement de la technologie, comme Vouros *et al.* [23], Wang *et al.* [24], Venkataraman *et al.* [25] ou encore Haugrud *et al.* [26].

1.2.1.2 Électrolyse alcaline

L'électrolyse alcaline est reconnue comme l'une des technologies les plus matures du marché. Elle offre une large échelle de production industrielle, avec des puissances qui vont jusqu'à plusieurs mégawatt par stack [27]. Cette technologie est donc à la source de la plupart de l'hydrogène produit par électrolyse actuellement.

Dans le cas d'un électrolyseur alcalin classique, les électrodes sont « plongées » dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) avec une concentration comprise entre 20 % et 30 % en fonction de la température d'utilisation [28], [29]. Les deux électrodes sont séparées par un diaphragme qui empêche le mélange des gaz. La dissociation de l'eau se produit à la cathode et l'oxygène est produit à l'anode selon les réactions suivantes :



Malgré la maturité de la technologie des électrolyseurs alcalins, ceux-ci présentent plusieurs désavantages. Tout d'abord, le diaphragme n'empêche pas complètement la perméation des gaz. De l'oxygène peut diffuser vers la cathode et se recombinaison avec l'hydrogène, diminuant d'autant le rendement faradique. Ce problème induit une pollution de l'hydrogène et constitue un danger d'explosion. L'hydrogène peut également diffuser vers l'anode. De plus, le diaphragme et l'électrolyte liquide constituent une résistance ohmique élevée, ce qui limite la densité de courant d'opération (généralement inférieure à 0.5 A cm⁻²). La densité de puissance est alors faible pour une empreinte au sol empreinte, voir rédhibitoire pour les systèmes de forte puissance. Enfin, ces électrolyseurs ont un temps de réponse plus grand que les électrolyseurs PEM, ce qui limite leur utilisation avec des sources renouvelables intermittentes [30]–[32]. Cependant, dans le cas d'un usage industriel et d'un fonctionnement en base, le coût de cette technologie explique pourquoi elle est la plus utilisée actuellement.

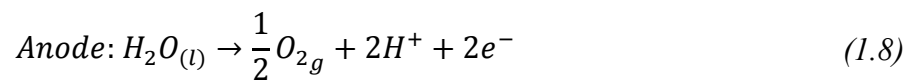
Une nouvelle technologie d'électrolyse alcaline a commencé à se développer ces dernières années. Cette technologie remplace le diaphragme par une membrane échangeuse d'anions (*Anion Exchange Membrane* - AEM) comme dans les électrolyseurs PEM (technologie acide) [33], [34]. Cette solution combine les avantages des systèmes PEM et des systèmes alcalins, avec notamment la possibilité d'utiliser des métaux moins onéreux pour fabriquer les catalyseurs, comme le nickel ou le fer. Une étude complète sur ce sujet a été publiée par Habrioux *et al.* [35]. L'épaisseur de ces membranes est comprise entre 10 µm et 50 µm, ce qui réduit la résistance ohmique d'une cellule. Malgré tous ces avantages, les membranes AEM manquent encore de stabilité, en particulier à des températures élevées [36], [37]. C'est pourquoi ces systèmes doivent encore fonctionner en dessous de 50-60 °C, ce qui

pénalise le rendement de l'électrolyse. Ce domaine est actuellement en pleine effervescence ; des progrès sont réalisés très rapidement et on peut imaginer que des membranes échangeuses d'anions performantes et stables verront bientôt le jour. Une revue a été faite par Vincent *et al.* [38].

1.2.1.3 Électrolyse PEM (acide)

La technologie centrale dans ce manuscrit est l'électrolyse à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane* - PEM). Les premiers développements sur ces systèmes ont été effectués par General Electric dans les années 60, puis ils ont été perfectionnés au fil du temps grâce à diverses activités de recherche [21].

Au sein d'un électrolyseur PEM, les électrodes sont déposées de chaque côté de la membrane pour former un AME (*Assemblage Membrane Electrodes*). L'ensemble est mis au contact de l'eau déminéralisée. Lorsqu'un potentiel électrique suffisamment élevée est imposé entre les deux électrodes, l'eau s'oxyde à l'anode en produisant de l'oxygène, des électrons et des protons. Ces derniers migrent vers la cathode à travers la membrane pour se recombier avec les électrons et produire de l'hydrogène. Ce processus d'oxydation et de réduction est décrit par les deux équations suivantes



La membrane sert donc de séparateur des gaz pour éviter leur recombinaison et joue le rôle d'électrolyte solide. Son épaisseur est généralement comprise entre 50 μm et 200 μm en fonction des performances (densité de puissance, rendement, perméation) et de la durabilité attendues.

L'électrolyse PEM dispose de plusieurs avantages qui peuvent être listés de la manière suivante :

- **Haute densité de courant** : grâce à la faible épaisseur de la membrane et à sa bonne conductivité protonique, les électrolyseurs PEM peuvent fonctionner à des densités de courants élevées (des valeurs supérieures à 2 A cm^{-2}). Cela permet d'augmenter le taux de production d'hydrogène et de répondre à des puissances élevées. Cependant, une augmentation trop importante de la densité de courant peut conduire à l'assèchement de la membrane ou à un échauffement trop important. Ce sujet sera traité dans les **Chapitre 5** et **6**.
- **Faible taux de mélange** : la membrane possède un très faible taux de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène. Cela permet de bien isoler les gaz et d'assurer leur

	Alcalin	PEM	SOEC
Paramètres d'opération			
Température [°C]	60–90	50–80	700–900
Pression [bar]	10–30	20–100	1–15
Densité de courant [$A\ cm^{-2}$]	0.25–0.45	1.0–2.0	0.3–1.0
Flexibilité			
Flexibilité de charge (% valeur nominale)	20–100	0–100	–100/+100
Démarrage à froid	1–2 h	5–10 min	heures
Démarrage à chaud	1–5 min	< 10 s	15 min
Efficacité			
Rendement stack (à partir du PCI)	63–71%	60–68%	100% ^a
Consommation spécifique stack [$kWh\ Nm^{-3}$]	4.2–4.8	4.4–5.0	3
Rendement du système (PSI)	51–60%	46–60%	76–81%
Consommation spécifique système [$kWh\ Nm^{-3}$]	5.0–5.9	5.0–6.5	3.7–3.9
Puissance			
Puissance stack [MW]	6	2	< 0.01
Production de H_2 [$Nm^3\ h^{-1}$]	1400	400	< 10
Surface de cellule [m^2]	< 3.6	< 0.13	< 0.06
Durabilité			
Durée de vie [kh]	55–120	60–100	(8–20) ^c
Dégradation [% an^{-1}]	0.25–1.5	0.5–2.5	3–50
Paramètres économiques			
Coût d'investissement [€ kW^{-1}]	800–1500	1400–2100	(> 2000) ^c
Coût de maintenance [% du coût d'investissement par an]	2–3	3–5	n.a.

Tableau 1.1. Comparaison de différentes technologies d'électrolyse (les électrolyseurs AEM ne sont pas considérés). PCI : pouvoir calorifique inférieur. Tableau adapté à partir des travaux de Buttler et al. [39].

pureté. Lorsque la pression des gaz est élevée, il est cependant possible de retrouver de l'hydrogène dans le flux d'oxygène et il peut être nécessaire de mettre en place des stratégies de recombinaisons à l'intérieur de l'électrolyseur pour éviter des problèmes de sécurité.

- **Réponse du système rapide** : un système d'électrolyse PEM répond très rapidement à la puissance entrante. Il n'y a pas de retard causé par l'inertie thermique ou la nécessité d'équilibrer les pressions comme dans le cas des électrolyseurs alcalins [21]. Cette caractéristique est peut-être la plus importante car, grâce à sa réponse rapide, les électrolyseurs PEM ont montré qu'ils peuvent être couplés directement à des

sources renouvelables intermittentes, telles que les cellules photovoltaïques et les éoliennes. En conséquence, les électrolyseurs PEM sont considérés comme une très bonne option pour stocker l'énergie excédentaire qui provient de ces sources [40].

- **Haute pression** : grâce aux caractéristiques d'un électrolyte solide, ces systèmes peuvent fonctionner à haute pression. La montée en pression peut être égale dans les deux compartiments, ou différentielle. Cela permet de produire de l'hydrogène pressurisé (généralement jusqu'à 50 bars) et de s'affranchir d'au moins une étape de compression en fonction de l'application.

De la même manière, nous pouvons mentionner quelques inconvénients de l'électrolyse PEM liées principalement au coût et à la durée de vie du système :

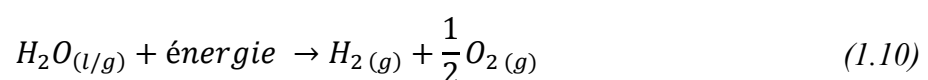
- **Coût élevé**: le potentiel anodique peut dépasser les 2 V, ce qui peut corroder facilement certains matériaux. De plus, la membrane électrolyte génère un environnement acide auquel doivent résister les matériaux utilisés. C'est pourquoi les catalyseurs sont faits à partir de métaux nobles comme l'iridium et/ou le ruthénium à l'anode, et le platine à la cathode. La plaque poreuse et les plaques bipolaires sont faites en titane. D'autres options prévoient l'utilisation de plaques bipolaires en acier inoxydable avec des revêtements en platine, or ou titane.
- **Durée de vie** : les électrolyseurs sont prévus pour fonctionner au moins 50 000 heures. Cependant, les mécanismes de dégradation doivent encore être compris afin de rallonger la durée de vies des systèmes. Ce sujet est analysé dans la section 1.4 est dans le **Chapitre 6**.

Une revue des aspects à améliorer au sein des électrolyseurs PEM a été publiée par Babic *et al.* [41]. Les différents composants d'une cellule d'électrolyse PEM seront décrits en détails dans la section 1.3.

Pour conclure, le **Tableau 1.1** compare les caractéristiques principales des systèmes d'électrolyse décrits précédemment.

1.2.2 Aspects thermodynamiques de l'électrolyse

La dissociation de la molécule d'eau par électrolyse peut être représentée par l'équation (1.10). En fonction des conditions d'opération, de l'eau liquide (*l*) ou gazeuse (*g*) peut être dissociée.



La réaction d'électrolyse de l'eau est endothermique et non spontanée, ce qui veut dire qu'il faut apporter de l'énergie pour la réaliser. En utilisant le premier principe de la

thermodynamique, l'énergie minimale à fournir correspond à l'enthalpie de réaction qui est décrite par l'expression de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta_r H(T, P) = \Delta_r G(T, P) + T\Delta_r S(T, P) = W_{elec} + Q \quad (1.11)$$

- $\Delta_r H(T, P)$: est la variation d'enthalpie lors de la réaction d'électrolyse de l'eau [$J mol^{-1}$], autrement dit la quantité d'énergie totale à apporter pour permettre la réaction d'électrolyse.
- $\Delta_r G(T, P)$: est la variation de l'énergie libre de Gibbs. Elle correspond à la quantité d'énergie électrique nécessaire à la réaction d'électrolyse de l'eau.
- $T\Delta_r S(T, P)$: est la « chaleur entropique de dissociation (réversible) ». Celle-ci correspond à la quantité d'énergie thermique nécessaire à la dissociation de l'eau, où $\Delta_r S(T, P)$ est la variation d'entropie associée à la réaction de dissociation.

À noter que ces valeurs dépendent de la température et de la pression. Dans les conditions standard, $T^\circ = 298 K$ et $P^\circ = 1 bar$, les variations associées à la réaction sont :

$$\Delta_r H^\circ = 285,840 kJ mol^{-1} \quad (1.12)$$

$$\Delta_r S^\circ = 0.16315 kJ mol^{-1} K^{-1} \quad (1.13)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 237,22 kJ/mol \quad (1.14)$$

Nous rappelons que la $\Delta_r H^\circ$ est aussi le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) de l'hydrogène qui vaut $3.54 kWh Nm_{H_2}^{-3}$, et $\Delta_r G^\circ$ est le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) qui vaut $3 kWh Nm_{H_2}^{-3}$.

La notion d'enthalpie libre de réaction permet de définir la tension réversible E_{rev} [V] qui correspond à la tension théorique (en négligeant les irréversibilités) qui doit être appliquée entre les deux électrodes pour produire la réaction. :

$$E_{rev} = \frac{\Delta_r G}{nF} \quad (1.15)$$

Avec F la constante de Faraday ($F = 96 485 C mol^{-1}$) et n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau $n = 2$.

De la même manière, la variation d'enthalpie permet de définir le potentiel thermoneutre E_{ther} [V] qui correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur :

$$E_{ther} = \frac{\Delta_r H}{nF} \quad (1.16)$$

La tension thermoneutre est appliquée afin de réaliser l'électrolyse dans les conditions adiabatiques. Autrement dit, E_{ther} est la tension à imposer à la cellule pour que la chaleur nécessaire à la réaction soit produite par elle même.

Dans les conditions standard décrites précédemment, ces deux tensions valent :

$$E_{rev}^o \approx 1,23 \text{ V} \quad (1.17)$$

$$E_{ther}^o \approx 1,48 \text{ V} \quad (1.18)$$

Par la suite, nous feront la différence entre les tensions théoriques (E_{ther} , E_{rev}) et la tension réelle de la cellule d'électrolyse U_{cell} .

D'après les tensions expliquées précédemment, nous pouvons définir trois types de fonctionnement de l'électrolyseur :

- $E_{rev} < U_{cell} < E_{ther}$: Il faut apporter de la chaleur car les irréversibilités ne compensent pas la chaleur nécessaire à la dissociation de l'eau.
- $U_{cell} = E_{ther}$: la chaleur nécessaire est apportée par les irréversibilités internes de la réaction.
- $U_{cell} > E_{ther}$: l'électrolyseur doit être refroidit car il y a un excédent de chaleur à cause de la réaction.

1.2.2.1 Influence de la température et de la pression,

Comme mentionné précédemment, les valeurs de la tension réversible et thermoneutre dépendent de la température et de la pression.

La **Figure 1.3** montre la variation de l'enthalpie, de l'énergie libre de Gibbs et de la chaleur entropique de dissociation en fonction de la température pour la pression standard. Selon les équations (1.15) et (1.16), les tendances de ces variations correspondent aussi à la tension réversible E_{rev} et à la tension thermoneutre E_{ther} . La discontinuité à 100 °C correspond à la vaporisation de l'eau. Nous pouvons voir que l'énergie libre de Gibbs diminue avec la température. En conséquence, l'augmentation de la température favorise l'électrolyse car moins d'électricité est consommée. Étant donné que l'énergie totale nécessaire reste quasi constante, la diminution de la consommation électrique est compensée par l'augmentation de l'énergie thermique.

Il convient de noter qu'au-delà de 100 °C (en dehors de la plage de fonctionnement des électrolyseurs PEM), l'énergie totale nécessaire à la dissociation de l'eau diminue d'environ 10 %.

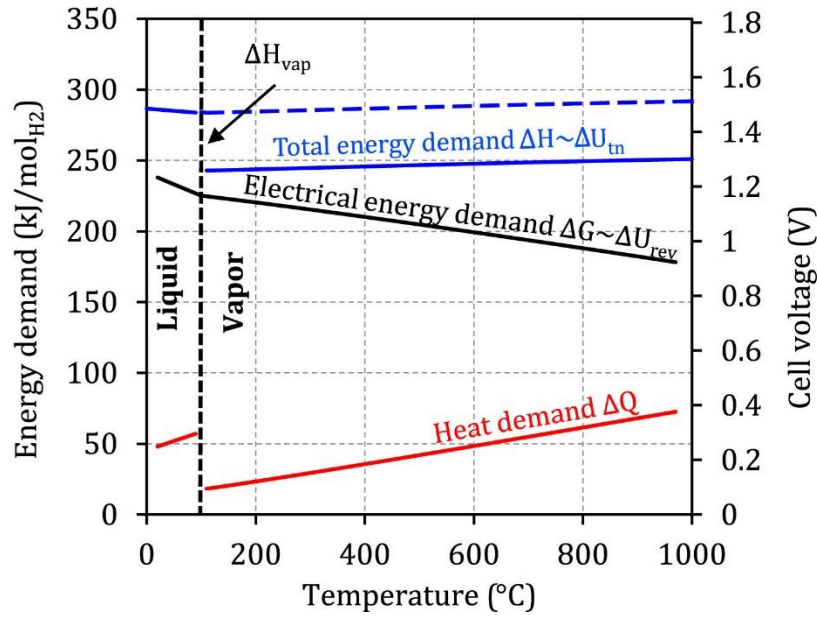


Figure 1.3. Variation de l'enthalpie, de l'énergie libre de Gibbs et chaleur entropique de dissociation en fonction de la température [39].

L'influence de la pression peut être déduite à partir de l'équation de Nernst. Normalement, cette équation est écrite en fonction de l'activité des réactifs et des produits de la réaction :

$$E_{rev} = E_{rev}^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (1.19)$$

Avec a_j l'activité des espèces j . Pour l'eau en phase liquide, l'activité $a_{H_2O,l}$ est égale à 1. Pour les gaz, l'activité peut être calculée à partir de la pression partielle P_j et de la pression standard totale P^0 .

$$a_j = \frac{P_j}{P^0} \quad (1.20)$$

L'équation (1.19) peut être réécrite :

$$E_{rev} = E_{rev}^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P^{0^3/2}} \right) \quad (1.21)$$

La **Figure 1.4** montre l'évolution de la tension réversible en fonction de la pression calculée à partir de l'équation de Nernst. Dans ce cas, les pressions des deux gaz ont été supposées équivalentes. Comme cette équation l'indique, la tension augmente de façon logarithmique avec la pression. Par exemple à 40 bar, la tension augmente de 70 mV par rapport à la tension réversible en conditions standards. L'intérêt d'augmenter la pression de l'électrolyseur est de pouvoir simplifier l'étape de compression de l'hydrogène, de limiter les problèmes de transport des gaz au travers des couches de diffusion et de simplifier l'élimination

de la vapeur d'eau dans les flux de gaz. Ainsi, l'évaluation de ce paramètre est important afin de choisir la pression de fonctionnement la plus convenable.

L'influence de la température et de la pression au sein de la cellule utilisée pour la réalisation de nos travaux sera commentée dans le **Chapitre 2**.

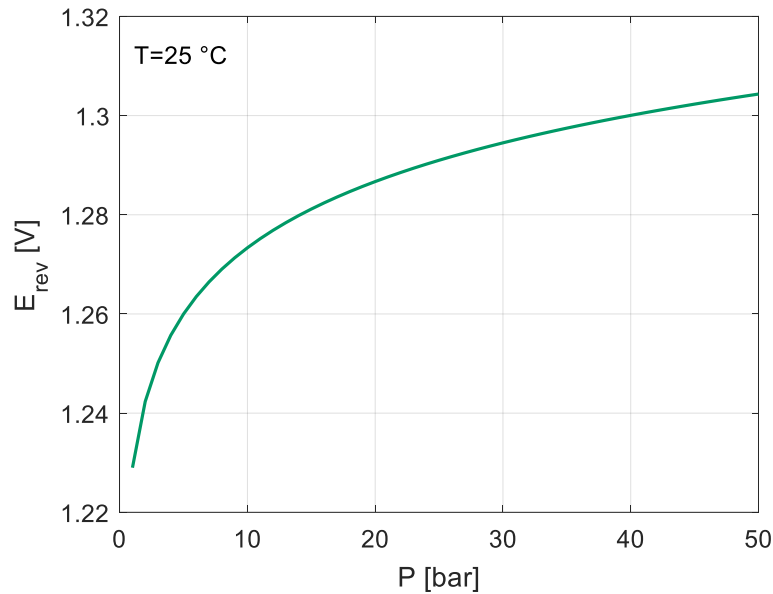


Figure 1.4. Évolution de la tension réversible E_{rev} en fonction de la pression à 25 °C. Calculée à partir de l'équation de Nernst.

1.2.3 Surtensions d'électrolyse

Dans la pratique, le fonctionnement d'un électrolyseur est soumis à certaines pertes qui font que la tension réelle aux bornes de la cellule augmente par rapport à la tension réversible. De ce fait, il faut apporter une puissance plus importante que la puissance théorique pour effectuer la dissociation de l'eau.

Ces surtensions peuvent être classées en trois groupes selon leur origine: surtensions d'activation, surtensions ohmiques et surtensions de transport de matière.

- **Surtensions d'activation (η_{act}):** attribuées à l'énergie nécessaire pour effectuer les demi-réactions électrochimiques qui se produisent au niveau des sites catalytiques. La surtension d'activation de l'anode est comptée positivement ($\eta_{act}^a \geq 0$) et la surtension d'activation de la cathode est comptée négativement ($\eta_{act}^c \leq 0$). La surtension d'activation totale de la cellule est donnée par la différence entre les deux :

$$\eta_{act} = \eta_{act}^a - \eta_{act}^c \quad (1.22)$$

Comme expliqué dans la section 1.2.5, la surtension d'activation est directement liée à la cinétique de la réaction et peut être modélisée par la loi de Butler-Volmer. Dans les cas des électrolyseurs PEM, la surtension d'activation anodique est plus élevée que la surtension cathodique, puisque la cinétique de l'oxydation de l'eau (production d'oxygène) est beaucoup plus rapide que la réduction de l'hydrogène.

- **Surtensions ohmiques (η_{ohm})** : liées à la résistance de transport de charges ioniques au travers la membrane et des électrodes, et de charges électroniques au travers des composants conducteurs électroniques et des interfaces. En effet, chaque composant produit une surtension qui peut être exprimée avec la loi d'Ohm. Si la somme des résistances est R_t , la surtension totale est :

$$\eta_{ohm} = R_t \cdot i \quad (1.23)$$

En pratique, il est admis que la résistance protonique de la membrane est prédominante. Cependant, dans ce manuscrit nous nous intéressons également à la résistance de contact entre quelques composants (**Chapitre 4**)

- **Surtensions de transport de masse (η_{lim})** : occasionnées par l'accumulation des gaz sur les couches actives et/ou par une limitation de l'acheminement de l'eau dans les couches de diffusion (*Porous Transport Layer* - PTL). Elles peuvent également être liées à une mauvaise évacuation des bulles de gaz dans les canaux du compartiment anodique. L'influence des problèmes de transport sur les performances de l'électrolyseur est discutée dans le **Chapitre 4**.

En conclusion, la tension réelle d'une cellule d'électrolyse peut s'écrire de la manière suivante :

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{lim} \quad (1.24)$$

Les contributions de ces surtensions à la tension de la cellule sont également discutées dans le **Chapitre 2** au moment d'introduire le concept de courbe de polarisation.

1.2.4 Rendement de l'électrolyse

Le rendement de l'électrolyse est défini comme le rapport entre la quantité d'énergie nécessaire pour dissocier une mol d'eau [$J \text{ mol}^{-1}$] sous conditions réversibles et la quantité d'énergie qu'il faut réellement utiliser pour le même but :

$$\varepsilon = \frac{\text{Énergie théorique [J mol}^{-1}\text{]}}{\text{Énergie réelle [J mol}^{-1}\text{]}} \quad (1.25)$$

Comme il a été décrit dans la section 1.2.2, nous pouvons définir l'énergie théorique en termes de la variation l'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$) ou en termes de la variation de l'enthalpie totale ($\Delta_r H$). Comme le montrent les équations (1.15) et (1.16), ces quantités sont associées à la tension réversible E_{rev} et à la tension thermoneutre E_{th} . Selon ces deux tensions, deux définitions de rendement peuvent alors être établies par rapport à la tension réelle de la cellule (U_{cell}). Les notions de rendement d'une cellule d'électrolyse ont été discutées en détail par Lamy *et al.* [42].

1.2.4.1 Rendement électrique

Une première définition est basée sur l'hypothèse que la chaleur nécessaire à la réaction est fournie par une source externe (la chaleur de cette source n'est pas prise en compte pour calculer le rendement). En conséquence, le rendement est calculé par rapport à l'énergie électrique théorique, associée à E_{rev} :

$$\varepsilon_{elec} = \frac{E_{rev}}{U_{cell}} \quad (1.26)$$

Dans ce cas, nous supposons que la chaleur produite par les irréversibilités, $nF(U_{cell} - E_{rev})$, est échangée avec l'extérieur. Un rendement électrique de 100% signifie que toute l'énergie électrique n'est utilisée que pour fournir l'enthalpie libre de réaction ΔG et rien d'autre. Lorsque $U_{cell} = E_{th}$, le rendement électrique est de 83.1 % selon les valeurs données par les équations (1.17) et (1.18).

1.2.4.2 Rendement énergétique

Une deuxième définition peut être établie en tenant compte de la chaleur consommée par la réaction. Dans ce cas le rendement est calculée par rapport au changement d'enthalpie $\Delta_r H$ associé à E_{th} :

$$\varepsilon_{ener} = \frac{E_{th}}{U_{cell}} \quad (1.27)$$

Nous devons considérer trois cas en fonction de la valeur de U_{cell} :

- $E_{rev} < U_{cell} < E_{ther}$: nous supposons qu'une partie la chaleur nécessaire à la réaction est produite par les irréversibilités et le reste est apporté par une source externe. Une mauvaise interprétation de cette hypothèse pourrait amener à

rendement supérieur à 100 %. Cependant, dans ce cas le rendement énergétique est constant $\varepsilon_{ener} = 100\%$.

- $U_{cell} = E_{th}$: la chaleur est apportée dans sa totalité par les irréversibilités internes de la réaction, autrement dit, la cellule fonctionne en condition thermoneutre. Dans ce cas le rendement énergétique est $\varepsilon_{ener} = 100\%$.
- $U_{cell} > E_{th}$: les irréversibilités produisent un excès de chaleur qui est échangé avec l'extérieur. Dans ce cas le rendement énergétique est $\varepsilon_{ener} < 100\%$.

Les constructeurs expriment très souvent les performances de leurs électrolyseurs par la consommation spécifique en kWh Nm⁻³ ou en kWh kg⁻¹ d'hydrogène produit. Dans les conditions standard, les valeurs théoriques sont 3.54 kWh Nm⁻³ ou 39.7 kWh kg⁻¹. Dans la réalité, ces valeurs ont un ordre de grandeur de 5 kWh Nm⁻³ ou 55 kWh kg⁻¹, ce qui se traduit par un rendement énergétique de l'ordre de 70 % [43]. Plus de détails sont donnés dans la section 1.5.1.

1.2.4.3 Rendement faradique

Des autres pertes sont à considérer dans un électrolyseur PEM. En effet, la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène à travers la membrane polymère peut avoir lieu si des gradients de pression se produisent dans la cellule d'électrolyse. En plus de diminuer la quantité d'hydrogène produite au sein de l'électrolyseur, cela représente un problème de sécurité.

Ces pertes sont exprimées par le rendement faradique. Celui-ci relie la quantité de gaz théorique et la quantité de gaz effectivement produite par l'électrolyseur. Il peut alors être exprimé pour l'hydrogène et l'oxygène :

$$\varepsilon_f^{H_2} = \frac{2 F \dot{n}_{H_2}}{I} \quad (1.28)$$

$$\varepsilon_f^{O_2} = \frac{4 F \dot{n}_{O_2}}{I} \quad (1.29)$$

Où \dot{n}_{H_2} et \dot{n}_{O_2} [mol s⁻¹] sont les débits molaires d'hydrogène et d'oxygène produits par l'électrolyseur, F est la constante de Faraday, et I [A] est le courant.

Le rendement faradique total est alors défini par le produit des deux rendements :

$$\varepsilon_f = \varepsilon_f^{H_2} \cdot \varepsilon_f^{O_2} \quad (1.30)$$

Il est à noter que ce rendement est très proche de 100 % car la perméation des gaz est très faible, surtout celle de l'oxygène.

1.2.5 Cinétique des réactions

Nous décrivons ici la cinétique des réactions qui ont lieu aux électrodes de l'électrolyseur. Nous introduisons d'abord le concept de densité de courant d'échange.

1.2.5.1 Densité de courant d'échange

Considérons une électrode où se déroule la réaction élémentaire suivante :



En fonction du sens de l'équation (1.31), cette réaction produit une densité de courant de réduction (i_{red}) et une densité de courant d'oxydation (i_{ox}). La densité de courant faradique nette (i) est défini par la différence entre ces deux courants :

$$i = i_{ox} - i_{red} \quad (1.32)$$

À l'équilibre, les cinétiques des deux réactions sont égales et le courant faradique est nul ($i = 0$). En conséquence, les deux densités de courant s'équilibrent :

$$i_{ox} = |i_{red}| = i_0 \quad (1.33)$$

La densité de courant résultante i_0 est appelée densité de courant d'échange. Celle-ci mesure le taux de transfert de charges à l'équilibre. Cette valeur mesure l'activité d'un catalyseur pour une réaction précise car elle dépend des matériaux utilisés. Ainsi, plus la valeur de i_0 est élevée, plus la réaction est facile à initier. Dans le cas des électrolyseurs PEM, la densité de courant d'échange de l'anode avec des catalyseurs à base d'iridium est de l'ordre de $i_0^a = 1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, et celle de la cathode avec des catalyseurs à base de platine est de l'ordre de $i_0^c = 1 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$.

1.2.5.2 Équation de Butler-Volmer

Hors de l'équilibre décrit précédemment, la densité de courant i de l'électrode est liée à la surtension d'activation η_{act} par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_{act}} \right] \quad (1.34)$$

Où α est un facteur de symétrie compris entre 0 et 1. En effet, $(1 - \alpha)$ représente la fraction d'énergie additionnelle qui va vers la réduction et α représente la fraction d'énergie qui va vers l'oxydation. D'après cette équation nous pouvons en déduire que la densité de

courant augmente exponentiellement avec la surtension d'activation et qu'une densité de courant d'échange i_o importante permet de diminuer les surtensions d'activation.

L'équation de Butler-Volmer peut donc s'écrire pour chaque électrode, l'anode (a) et la cathode (c) :

$$i_a = i_o^a \left[e^{\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_{act}^a} - e^{-\frac{(1-\alpha_a) n F}{RT} \eta_{act}^a} \right] \quad (1.35)$$

$$i_c = i_o^c \left[e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta_{act}^c} - e^{-\frac{(1-\alpha_c) n F}{RT} \eta_{act}^c} \right] \quad (1.36)$$

L'équation de Butler-Volmer² peut être simplifiée en fonction du niveau de surtensions. La simplification la plus connue est celle qui permet de retrouver la loi de Tafel lorsque la surtension d'activation est élevée, en général supérieure à 50 mV. Dans ce cas, l'une des branches de l'équation de Butler-Volmer devient dominante. Par exemple, pour une réaction anodique avec η_{act} positive, la branche de l'oxydation augmente de façon exponentielle, tandis que la branche de la réduction sera une fonction décroissante. Le comportement contraire est obtenu pour une réaction cathodique avec η_{act} négative. En conséquence, les équations (1.35) et (1.36) peuvent être réécrites de manière simplifiée pour chaque électrode :

$$i_a = i_o^a \left[e^{\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_{act}^a} \right] \quad (1.37)$$

$$i_c = -i_o^c \left[e^{-\frac{(1-\alpha_c) n F}{RT} \eta_{act}^c} \right] \quad (1.38)$$

Ces équations peuvent être réécrites sous la forme de la loi de Tafel (sachant que par convention le courant cathodique est négatif) :

$$\eta_{act}^a = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \left(\frac{i_a}{i_o^a} \right) \quad (1.39)$$

$$\eta_{act}^c = \frac{-RT}{(1-\alpha_c) n F} \ln \left(\frac{i_c}{i_o^c} \right) \quad (1.40)$$

Dans les deux cas, l'équation de chaque électrode j peut être exprimée de la forme suivante :

$$\eta_{act}^j = b_j \ln(i_j) + a_j \quad (1.41)$$

² Cette équation est dérivée pour un transfert mono-électronique sans rupture ou formation de liaison chimique. Elle peut être généralisée dans le cas d'une réaction à étapes multiples [204].

Avec $b_j = \pm RT/\alpha_j nF$ et $a_j = -b_j \ln(i_o^j)$. Cette expression permet de tracer la droite de Tafel. Sa pente b permet de calculer la valeur du coefficient de transfert α , et l'intersection à l'origine donne la valeur de la densité de courant d'échange i_o .

1.3 La cellule d'électrolyse PEM

Une cellule d'électrolyse est constituée de plusieurs éléments qui assurent ensemble le bon déroulement de la réaction d'électrolyse pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène. Ci-dessous nous faisons une description de ces éléments, de comment ils sont disposés au sein de la cellule et de leurs fonctions principales.

1.3.1 Membrane électrolyte

L'électrolyte solide utilisé dans l'électrolyse PEM se trouve au milieu de la cellule. Il doit assurer le transport des protons de l'anode à la cathode et doit garantir la séparation des gaz formés des deux côtés.

Cet électrolyte est généralement constitué par une membrane perfluorosulfonée acide (PFSA). Cette membrane est un polymère avec une épaisseur qui varie typiquement entre 50 et 200 μm . Les membranes les plus utilisées sont connues sous le nom de Nafion®, lequel est le nom commercial du fabricant DuPont®. Le Nafion® est connu pour sa stabilité chimique et thermique, sa résistance mécanique, et sa grande conductivité protonique [44], [45]. Sa structure chimique se compose d'un squelette hydrophobe de PolyTétraFluoroÉthylène (PTFE) et d'une chaîne latérale perfluorée terminée par un groupement sulfonique $-\text{SO}_3\text{H}$ hydrophile, comme le montre la **Figure 1.5**.

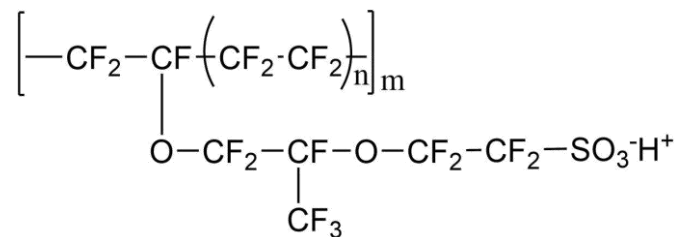


Figure 1.5. Structure chimique du Nafion®

Les membranes Nafion® sont désignées par un numéro qui permet d'identifier leurs caractéristiques techniques, par exemple Nafion® 117. Les deux premiers chiffres (11) indiquent le poids équivalent (*Equivalent Weight* - EW). Cela équivaut à la masse de membrane contenant une mole de groupement échangeurs d'ions. Dans ce cas $\text{EW}=1100 \text{ g mol}^{-1}$. Cette valeur est inversement proportionnelle à la capacité d'échange ionique (CEI). Ces deux grandeurs servent à décrire la capacité de la membrane à échanger des protons [46], [47]. Le

dernier chiffre (7) indique l'épaisseur de la membrane en millipouces, c'est-à-dire 178 μm dans ce cas.

Des membranes connues sous le nom d'Aquivion® du fabricant *Solvay* peuvent aussi être utilisées. Celles-ci sont également perfluorosulfonées mais comportent des chaînes pendantes plus courtes que le Nafion®. Elles sont caractérisées aussi par une cristallinité et une température de transition vitreuse plus grande.

La performance de la membrane dépend notamment d'une bonne hydratation. Dans le **Chapitre 5** nous aborderons avec plus de détails ce paramètre, l'influence de la température et le calcul de la conductivité protonique.

La membrane peut être sujette à des dégradations chimiques et mécaniques lors du fonctionnement. Le principal mécanisme de dégradation chimique est une attaque par des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) liées à la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [48]. En effet, de l'oxygène produit à l'anode peut traverser la membrane par perméation, ce qui conduit à la formation de H_2O_2 . Ce peroxyde, catalysée par la présence de cations métalliques, peut se dissocier en $\text{HO}\cdot$. Ces radicaux viennent attaquer les chaînes principales et latérales du PFSA, ce qui conduit à une perte d'épaisseur de la membrane, comme il a été démontré par les tests de Fouada-Onana *et al* [49]. Les cations métalliques peuvent provenir de la dissolution du platine, de l'oxydation de plaques bipolaires ou peuvent être présents dans l'eau d'alimentation.

Concernant la dégradation mécanique, l'apparition des fissures lors du fonctionnement au sein de piles à combustible a été observée. Ce type de dégradation peut aussi apparaître dans le cas des électrolyseurs en raison d'un changement répétitif de l'état d'hydratation (en conséquence de l'état de gonflement) provoqué par les variations de température. Cela peut être intensifié dans le cas d'un assèchement et d'un rétrécissement provoqué par un manque d'eau (*water starvation*). Les dégradations mécaniques peuvent aussi être liées à problèmes de cisaillement ou compression causés par le serrage et la géométrie des plaques bipolaires.

1.3.2 Catalyseurs anodique et cathodique

De chaque côté de la membrane décrite précédemment, une couche catalytique (électrode) est déposée pour former ainsi un assemblage membrane électrode (AME). Ces couches sont composées d'un catalyseur et d'un ionomère, et comme leur nom l'indique, elles sont destinées à catalyser les réactions mise en jeu de chaque côté de l'électrolyseur.

Ces couches doivent combiner plusieurs caractéristiques parfois contradictoires entre elles [21], [50], [51]:

- avoir une activité adaptée aux réactions ;

- être stable chimiquement dans un environnement acide et en fonction du potentiel des électrodes ;
- être stable mécaniquement ;
- avoir une porosité optimisée pour augmenter la surface active ;
- assurer la conduction électronique ;
- assurer la conduction protonique (présence du ionomère).

Il convient de rappeler que dans le cas des électrolyseurs PEM, le potentiel anodique (réaction de dégagement d'oxygène OER) est généralement supérieur à 1.6 V *vs.* RHE et le potentiel cathodique (réaction de dégagement d'hydrogène HER) est inférieur à 0 V *vs.* RHE. En conséquence, les critères pour choisir le catalyseur de chaque électrode changent.

1.3.2.1 Catalyseur anodique

L'anode est le siège de la réaction de dégagement d'oxygène (*Oxygen Evolution Reaction* - OER) qui est la réaction limitante de l'électrolyseur. Comme mentionné ci-dessus, le potentiel anodique est assez élevé, ce qui limite la gamme de matériaux qui peuvent être utilisés [52]. Par exemple, l'utilisation d'un support carboné, comme à la cathode, n'est pas possible car le carbone s'oxyde en milieu acide pour des potentiels supérieurs à 1 V.

De nombreuses études ont été réalisées dans la littérature afin d'optimiser cette couche catalytique [53]–[56]. Les études réalisées par Burke *et al.* [57], [58] ont démontré que les matériaux les plus appropriés pour l'OER sont l'oxyde de ruthénium (RuO₂) et l'oxyde d'iridium (IrO₂).

L'activité catalytique des différents métaux peut être comparée à travers un graphe « Volcano plot » (**Figure 1.6**). Dans ce cas, il montre les surtensions de chaque catalyseur en fonction de l'enthalpie associée à la transition oxyde inférieur/supérieur. En effet, il a été découvert que le RuO₂ présente des surtensions plus faibles que tout autre matériau [59]–[62], même moins que l'IrO₂. Cependant, le RuO₂ présente des autres inconvénients qui limitent son utilisation : il se corrode et se dissout rapidement avec l'OER. En conséquence, l'IrO₂ est le catalyseur le plus utilisé pour l'électrolyse PEM. La taille des particules est généralement entre 5 et 100 nm [63], [64]. Toutefois, l'utilisation de particules entre 2 et 3 nm a déjà été démontrée dans la littérature [65], [66].

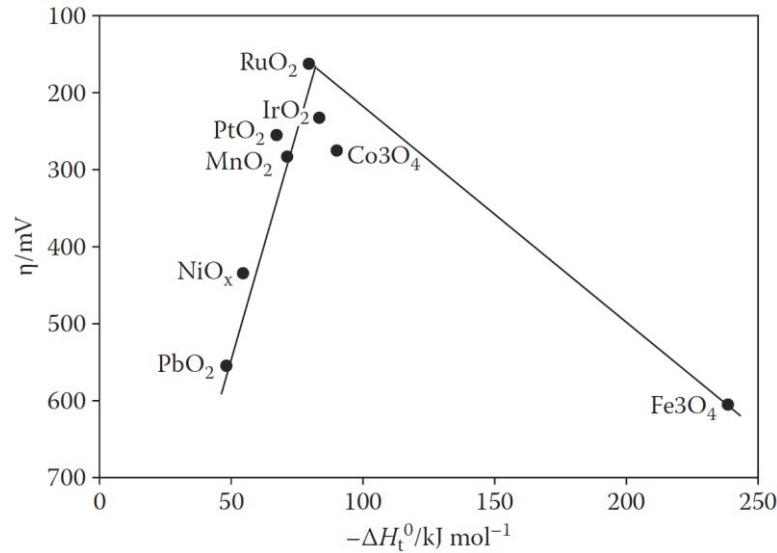


Figure 1.6. surtension des catalyseurs pour l'OER en milieu acide en fonction l'enthalpie associée à la transition oxyde inférieure/supérieure [67], [68]

Le chargement de la couche catalytique anodique est d'environ 2 mg cm^{-2} . Toutefois ces catalyseurs font partie des métaux nobles dont le coût est très élevé et la production mondiale faible. C'est pourquoi beaucoup d'études d'optimisation se sont concentrées sur la réduction du coût. Cela implique la réduction en chargement et/ou le remplacement des métaux nobles. Cependant, cela entraîne généralement une perte de performances.

Certaines études ont proposé l'utilisation de titane ou d'oxyde d'étain comme support du catalyseur sous forme de nanoparticules afin de réduire le chargement en iridium [69]–[72].

L'une des études les plus récentes sur le lien entre le chargement et la dégradation des catalyseurs a été réalisée par Alia *et al.* [73] en utilisant une approche système. Les auteurs ont préparé des AMEs de 25 cm^2 avec $0.1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ du côté cathodique et trois faibles chargements en iridium du côté anodique : 0.4 mg cm^{-2} , 0.2 mg cm^{-2} et 0.1 mg cm^{-2} . Les auteurs ont testé les AMEs pendant 525 heures au sein d'une cellule d'électrolyse en imposant trois types de profils de tension : constant, carré et triangulaire. Le potentiel a varié entre 1.45 V (minimum) et 1.6, 1.8, 2, 2.2 et 2.5 V (maximum) ainsi que la fréquence du profil selon le test. Les auteurs ont conclu que la dissolution s'est fait de la même manière quel que soit le chargement initial en catalyseur. Ainsi, un chargement plus élevé permet de retarder l'apparition de pertes de performance. Comme prévu, les pertes de performances les plus importantes se sont produites pour les AMEs avec les chargements les plus faibles, les fréquences et les potentiels les plus élevés.

1.3.2.2 Catalyseur cathodique

La cathode est le siège de la réaction de dégagement d'hydrogène (Hydrogen Evolution Reaction - HER). Le catalyseur utilisé typiquement pour cette réaction est constitué de

nanoparticules de platine supportées sur du carbone (Pt/C) et du ionomère. Le support carboné possède plusieurs avantages. Il permet d'augmenter l'utilisation de la surface active du platine en en assurant une meilleure distribution. De plus, il est peu coûteux, il assure une bonne stabilité mécanique et une grande conductivité électronique. Étant donné que le potentiel cathodique ne dépasse pas le 1 V, il n'y a pas de grand risque d'oxydation du carbone. L'un des supports les plus utilisés est le Vulcan XC-72 qui présente une surface spécifique d'environ $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [74].

Le développement de la couche catalytique cathodique a bénéficié de la recherche dans le domaine des piles à combustibles car la réaction est essentiellement la même. L'activité catalytique du platine avec l'hydrogène est beaucoup plus élevée que celle de l'iridium avec l'eau, en conséquence le chargement est moins important, généralement entre 0.2 et $1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

1.3.3 PTLs

Une plaque poreuse de transport (*Porous Transport Layer* - PTL) est utilisée du côté anodique des électrolyseurs PEM pour assurer à la fois le transport gaz/eau et le transfert des charges électriques. Étant donné que le potentiel anodique d'un électrolyseur dépasse les 1.4 V, les GDLs (*Gas Diffusion Layer*) en carbone utilisées dans les piles à combustible ne peuvent pas être utilisées car elles risquent de s'oxyder. C'est pourquoi les PTLs des électrolyseurs sont généralement faites en titane pour résister aux forts potentiels.

En revanche, les GDLs ou les PTLs peuvent être utilisées côté cathode car le potentiel est proche de 0 V.

Nous pouvons distinguer 2 types des PTLs :

- **PTLs frittées** : dans cette catégorie se trouvent les PTLs fabriquées par frittage thermique de titane. De la même manière, nous pouvons distinguer trois sous-catégories en fonction de la forme des particules utilisées : des particules irrégulières, des particules sphériques et des fibres de titane. Le diamètre des pores de ce type de PTLs se trouve typiquement entre $10 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$ et leur porosité se trouve entre 20 % et 60 %. La **Figure 1.7** montre des exemples de ces trois types des PTLs.
- **PTLs régulières** : dans cette catégorie se trouvent les PTLs avec des trous disposés en forme de motif, comme les grilles de titane. Le diamètre de fil des grilles est généralement supérieur à $100 \mu\text{m}$ et le diamètre des pores est supérieur à environ $150 \mu\text{m}$. L'avantage de ce type de PTL est son faible prix par rapport à celles faites par frittage. Cependant, elles risquent de dégrader la couche catalytique en raison de fibres épaisses et d'augmenter la résistance ohmique en raison de grands pores [67], [78].

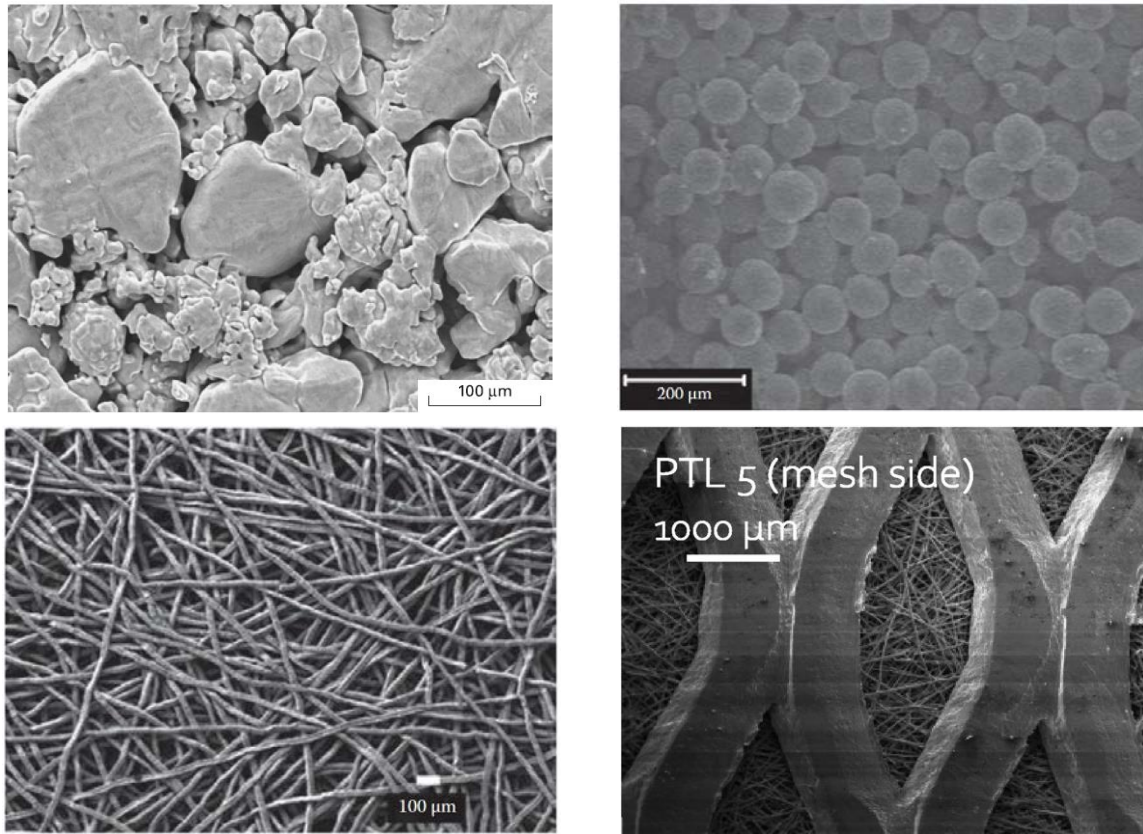


Figure 1.7. Visualisation des PTL fabriquées par frittage thermique de titane : a) des particules irrégulières [75], b) des particules sphériques [76], c) des fibres [77] et d) une grille (PTL régulière)

1.3.3.1 Fonctions et problèmes de la PTL

La PTL doit transférer l'eau liquide par capillarité depuis les canaux de la plaque bipolaire jusqu'à la couche catalytique, et simultanément, elle doit évacuer l'oxygène produit par la réaction. Cela se traduit par un écoulement diphasique à contre-courant à travers le milieu poreux. L'évacuation incorrecte de l'oxygène et son accumulation, à la fois dans la PTL et dans les pores de la couche catalytique peuvent drastiquement diminuer les performances de l'électrolyseur PEM.

Une telle accumulation d'oxygène risque d'entraver le transport de l'eau à travers la PTL. En conséquence, la membrane se déshydrate et la réaction de dégagement d'oxygène (*Oxygen Evolution Reaction* - OER) est affectée. Il faut noter que l'eau évacue également le surplus de chaleur au sein de l'électrolyseur. De ce fait, la saturation en oxygène peut également affecter le refroidissement de la cellule d'électrolyse car la conductivité thermique de l'oxygène est inférieure à celle de l'eau liquide [79].

Parallèlement au transfert de masse décrit, la PTL doit assurer un bon contact électrique entre la couche catalytique et la plaque bipolaire, permettant ainsi aux électrons d'arriver à la

cathode (de la cellule voisine dans le cas d'un stack) où ils se combinent avec des protons produisant de l'hydrogène.

Si le contact entre ces éléments est mal effectué, des pertes ohmiques supplémentaires peuvent survenir, et des hétérogénéités de densité de courant peuvent apparaître. Une distribution non homogène de courant, combinée à une importante saturation en oxygène mentionnée ci-dessus, peut générer des « points chauds ». Ces points peuvent dégrader la membrane ou même la détruire lors d'un fonctionnement à haute densité de courant, comme observé par Millet et al. [80], [81].

Nous pouvons constater qu'il existe un lien direct entre la distribution de courant et les limitations de transport de gaz/eau, c'est notamment le cas pour une saturation en oxygène dans la PTL. La nature hétérogène de ces deux phénomènes indique qu'ils peuvent apparaître sur des zones localisées de la cellule d'électrolyse. Par conséquent, un électrolyseur segmenté peut être utile pour effectuer une caractérisation précise.

1.3.3.2 Optimisation de la PTL – État de l'art

Pour obtenir les meilleures performances, il est nécessaire d'utiliser une PTL avec des caractéristiques optimales qui assurent un équilibre entre le transport de gaz/eau et le transport des charges électriques. Les caractéristiques à optimiser sont à la fois la porosité et la taille des pores. En effet, la porosité a un effet direct sur la résistance de contact entre l'AME et la PTL [82]. Une petite porosité augmente la surface de contact mais empêche l'évacuation d'oxygène.

En revanche, pour une porosité donnée, les grands pores facilitent le transport de gaz/eau, mais parallèlement, ils augmentent la résistance électrique car les points de contact (formant la surface de contact) sont plus éloignés les uns des autres. À l'inverse, les petits pores améliorent le contact électrique mais l'évacuation du gaz et l'alimentation en eau sera obstruée, augmentant les pertes de transport de matière [83].

Afin de trouver cet équilibre, certains auteurs ont étudié l'influence de différentes PTLs sur le rendement des électrolyseurs PEM, analysant des paramètres tels que la taille des pores, la porosité, l'épaisseur et la taille des particules ou des fibres utilisées. Ci-dessous, nous listons certains des travaux les plus importants rapportés dans la littérature.

Grigoriev *et al.* [76] ont préparé différents PTLs en utilisant des particules sphériques de titane frittées. Ils ont constaté que le diamètre optimal des particules se situe entre 50 et 75 μm , tandis que le diamètre moyen des pores est de 13 à 20 μm . Ils ont également montré que l'utilisation d'une PTL inadéquate pouvait augmenter la surtension jusqu'à 100 mV à 2 A cm^{-2} à pression atmosphérique. Majasan et al. [84], [85] ont effectué une caractérisation *ex-situ* de quatre PTLs différentes avec un diamètre moyen des pores de 16 μm , 40 μm , 60 μm et 90 μm .

Ils ont comparé les propriétés de microstructure avec les résultats obtenus par caractérisation électrochimique d'un électrolyseur PEM. Ils ont trouvé des meilleures performances pour les PTLs à petits pores. En utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, les auteurs ont suggéré que ce résultat était dû à une amélioration du contact électrique entre la PTL et la couche catalytique.

Siracusano et al. [86] ont étudié l'influence de l'épaisseur de la PTL sur les performances d'un électrolyseur PEM à l'aide de deux grilles de 260 μm et 500 μm . Les auteurs ont trouvé un meilleur contact électrique avec la grille plus épaisse. Cela diffère des résultats de Hua Li et al. [87] qui ont comparé plusieurs grilles d'une épaisseur de 200 μm et 300 μm .

Ito et al. [88], [89] ont également étudié l'influence du diamètre moyen des pores mais en utilisant des PTLs fabriquées à partir de fibres de titane. Les auteurs ont comparé des diamètres entre 10.1 et 38.6 μm et ont conclu que les performances de l'électrolyseur s'améliorent avec une diminution du diamètre des pores dans cette plage. Les auteurs ont également suggéré que les changements de porosité n'ont aucun effet significatif sur les performances de leur électrolyseur PEM.

Schuler et al. [90], [91] ont comparé une matrice de six PTLs composé de : 2 porosités (56% et 76%), trois diamètres de fibres (11 μm , 15 μm et 30 μm) et des diamètres de pores compris entre 17 μm et 124 μm . Ils se sont concentrés sur la résistance électrique entre la couche catalytique et les PTL en mesurant des valeurs entre 9 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ et 102 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$. La résistance la plus faible a été mesurée pour une PTL avec une porosité de 56% et un diamètre de fibre de 11 μm , et la plus élevée a été mesurée pour une PTL avec une porosité de 76% et un diamètre de fibre de 50 μm . Certaines études ont également abordé les problèmes de transport de matière à l'intérieur de la PTL du point de vue de la modélisation [92]–[98].

Certains auteurs ont proposé de faire des PTLs avec une couche microporeuse (*Microporous Layer* - MPL) pour améliorer le transport de matière et le contact électrique avec la couche catalytique [99]–[102]. Par exemple, Lettenmeier et al. [99], [100] ont ajouté une MPL de particules de titane ne dépassant pas 45 μm sur une PTL fabriquée à partir de particules entre 100 et 200 μm (taille moyenne des pores 17 μm). Cela a permis de réduire la résistance de contact de 20 $\text{m}\Omega \text{ cm}^{-2}$. Dans une autre publication, les auteurs ont proposé des MPLs avec un gradient de taille de pore entre 5 et 10 μm . Grâce à cette étude, ils ont conclu que le diamètre optimal des pores en contact avec la couche de catalyseur est d'environ 6 μm . D'autres auteurs ont proposé d'utiliser des PTLs avec un revêtement d'iridium pour limiter leur passivation et diminuer la résistance électrique avec la couche catalytique [103].

Pour conclure sur les différents travaux rapportés dans la littérature, nous pouvons constater qu'ils ont étudié d'un point de vue global les effets de la PTL sur la performance de la cellule d'électrolyse, cependant, une analyse des effets sur la distribution de courant et les

problèmes de transport locaux n'a pas encore été réalisée. Dans le **Chapitre 4** de ce manuscrit, nous essayons d'élucider ce sujet en utilisant la cellule d'électrolyse segmentée.

1.3.4 Plaques Bipolaires

Au sein d'un stack d'électrolyse, les cellules sont séparées entre elles par une plaque rigide appelée plaque bipolaire. Cette plaque est appelée ainsi car elle doit transférer les électrons produits à l'anode d'une cellule vers la cathode de la cellule voisine, tout en permettant la séparation des gaz. Nous rappelons que les cellules sont disposées en série d'un point de vue électrique et en parallèle d'un point de vue fluide.

Cette plaque doit garantir une bonne résistance mécanique pour résister aux différences de pression et fournir une structure rigide à la cellule, elle doit également garantir une bonne conduction électronique et thermique. De plus, elle doit permettre la circulation du mélange gaz/eau entre l'entrée et la sortie de la cellule.

Des plaques en titane avec des canaux usinés ont déjà été utilisées car celles-ci permettent de remplir la plupart des critères mentionnés. Cependant, le titane peut développer une couche d'oxyde superficielle qui augmente la résistance électronique et diminue les performances de la cellule dans le temps. Comme dans le cas de PTLs, certains auteurs ont proposé des revêtements protecteurs pour limiter l'oxydation, par exemple en platine ou en or.

Néanmoins, le titane et son usinage représentent un coût assez élevé par rapport aux autres composants du stack, un coût qui peut augmenter si un revêtement est ajouté. Certaines publications ont rapporté que le prix des plaques bipolaires pourraient atteindre jusqu'à 50% du prix du stack d'électrolyse.

Quelques alternatives ont été proposées pour limiter ce coût. Par exemple, certaines publications ont proposé d'utiliser des plaques lisses et de remplacer les canaux par une grille (en titane également) entre la PTL et la plaque bipolaire. Cette grille permet au mélange gaz/eau de s'écouler tout en permettant un bon contact électrique [8], [41].

D'autres auteurs ont aussi proposé d'utiliser des matériaux moins coûteux que le titane et d'utiliser un revêtement conducteur pour le protéger de la corrosion [104], [105]. Par exemple, Gago *et al.* [106] ont proposé l'utilisation d'acier inoxydable en arguant qu'il est moins cher et plus facile à usiner. Ils ont déposé une couche de titane de 60 μm plus un film de platine d'environ 2 μm . Les auteurs ont conclu que cela suffisait pour protéger l'acier inoxydable malgré les hauts potentiels et l'environnement acide tout en assurant un bon contact électrique. Les auteurs ont suggéré que l'acier inoxydable peut aussi être remplacé par du cuivre ou de l'aluminium. Mais il est fort probable que le surcoût des dépôts dépasse la différence de prix entre le titane et l'inox.

1.4 Vieillessement

La performance, la durabilité et le coût de l'électrolyse PEM doivent être parfaitement maîtrisés afin d'assurer l'utilisation à large échelle de la technologie. Actuellement, l'électrolyse PEM présente des hautes performances et des avantages par rapport aux autres technologies, telles que sa réponse dynamique et sa capacité à délivrer de l'hydrogène sous pression. Cela fait de l'électrolyse PEM une option très appropriée pour le couplage direct avec des sources renouvelables.

Néanmoins, le prix de la technologie reste encore assez élevé à cause du chargement en métaux nobles utilisés comme catalyseurs, de l'utilisation des membranes perfluorosulfonées, et des plaques bipolaires avec leurs revêtements [39], [81]. En outre, la durabilité des électrolyseurs doit être encore augmentée, tout en réduisant les coûts. C'est pourquoi il est indispensable de bien comprendre les mécanismes de dégradation.

Selon les objectifs de la FCH JU et la DOE, les électrolyseurs devraient atteindre une durée de vie entre 60000 et 100000 heures avec une dégradation d'environ $4 \mu\text{V h}^{-1}$ [107], [108]. Cependant, ces chiffres sont encore difficilement atteignables.

La dégradation des électrolyseurs peut être liée à des différents facteurs :

- **L'environnement acide et les hauts potentiels** : ces conditions sont inhérentes aux électrolyseurs PEM. Celles-ci peuvent entraîner l'oxydation des PTLs et des plaques bipolaires, ainsi que dégrader la membrane et dissoudre des catalyseurs.
- **Les conditions de température et de pression** : étant donné que la membrane est un polymère, les hautes températures peuvent la dégrader. Il est connu que la membrane peut supporter des gradients de pression (entre anode et cathode), toutefois, les cycles de pression peuvent avoir des effets négatifs.
- **Les hautes densités de courant** : le courant est directement lié à la tension de la cellule. En conséquence, les hautes densités de courant peuvent déclencher les mécanismes mentionnés ci-dessus. De plus, des hautes densités de courant combinées à des problèmes de transport, peuvent générer des points chauds qui risquent d'endommager l'AME. (section 1.3.3.1).
- **L'hydratation** : la membrane doit être bien humidifiée pour faciliter le transport protonique. Dans le cas contraire, la tension de la cellule peut augmenter et faciliter les mécanismes de dégradation déjà mentionnés. En outre, la déshydratation de la membrane génère un rétrécissement qui l'endommage.
- **Contamination ionique** : l'eau circulant dans l'électrolyseur doit être déionisée. Des ions dissous dans l'eau peuvent contaminer la membrane ou la couche catalytique en augmentant ainsi la tension de la cellule et en catalysant la production de radicaux

libres. Ces ions peuvent également provenir des composants internes, d'où l'intérêt de choisir les bons matériaux.

Nous avons évoqué ci-dessus les principaux facteurs de dégradations des électrolyseurs PEM. Nous les avons listés séparément, mais en réalité, ces facteurs peuvent agir ensemble. De plus, leur influence sur la dégradation peut changer en fonction du temps et du mode d'opération : constant ou intermittent (dynamique). Cependant, il n'y a pas encore de consensus dans la littérature sur la façon dont ces modes d'opération affectent l'électrolyse et comment ils doivent être contrôlés.

La compréhension du vieillissement des électrolyseurs PEM est entravée par l'absence d'un protocole (*Accelerated Stress Testing* - AST) permettant de comparer les résultats entre les différents travaux de recherche, comme c'est le cas pour les piles à combustible. Malgré cela, les études cherchant à comprendre le vieillissement se sont intensifiées récemment. Nous faisons un récapitulatif des principales études rapportées dans la littérature et des résultats obtenus.

Rakousky *et al.* [109], [110] ont fait fonctionner six cellules pendant 1009 heures (6 semaines) suivant différents profils de charge, comprenant des profils constants et dynamiques entre 0 et 2 A cm⁻² à 80 °C. Les auteurs ont effectué une étape de caractérisation toutes les 106 heures afin d'identifier les sources de dégradation. Cette étape est composée d'une courbe de polarisation (0.03 - 3 A cm⁻²) et d'une mesure de spectroscopie d'impédance (100 kHz à 100 mHz). Les auteurs ont utilisé des AMEs du fabricant *Greenery GmbH* (IrO₂ : 2.25 mg cm⁻², Pt/C : 0.8 mg cm⁻² et Nafion® 117) avec une surface active de 17.64 cm⁻². Du côté anodique, ils ont utilisé une PTL en titane de 1.3 mm d'épaisseur (GKN T3P), et du côté cathodique, une GDL en carbone (*Toray TGP-H 120*).

Le tableau suivant résume les conditions imposées et les taux de vieillissement obtenus par les auteurs :

Test	Mode	i [A cm ⁻²]	Intervalle	Taux [$\mu\text{V h}^{-1}$]
A (1)	Constant	1	1009 h	0
B (2)	Constant	2	1009 h	194
C (3)	Dynamique	2-1	6 h – 6 h	65
D (4)	Dynamique	2-0	6 h – 6 h	16
E (5)	Dynamique	2-0	10 min – 10 min	50

Tableau 1.2. Tests de vieillissement réalisés par Rakousky et al. [109], [110] à 80 °C.

D'après ces résultats, les auteurs ont conclu :

- Un fonctionnement constant à 2 A cm⁻² (@ > 1.9 V) entraîne un vieillissement élevé alors qu'aucun vieillissement ne se produit pour un fonctionnement à 1 A cm⁻² (@1.7 V).

- Un fonctionnement dynamique favorise la diminution du taux de vieillissement. Cette diminution est encore plus accentuée si l'opération comprend des coupures de courant. Cependant, les auteurs ont suggéré que les coupures fréquentes ne sont pas recommandées car elles risquent de dégrader la couche catalytique cathodique. Ils ont conclu qu'un nombre faible de coupures longues est préférable à un nombre élevé d'interruptions courtes

Grâce à une électrode de référence, les auteurs ont observé que l'augmentation du potentiel de la cellule était due majoritairement à l'augmentation du potentiel anodique

En utilisant des mesures d'EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry* - EDX), les auteurs ont constaté la présence de titane dans l'électrode anodique des AMEs neufs. Après le vieillissement, ils ont observé une contamination de l'électrode cathodique avec des ions de ce type. Ils ont conclu qu'ils peuvent provenir de la PTL ou de l'anode. Aucune relation n'a été établie avec le mode de fonctionnement car cette contamination a été trouvée pour toutes les AMEs, même pour celui qui n'a pas vieilli. Après observation des couches catalytiques cathodiques, les auteurs ont remarqué une agglomération des particules de platine. Par exemple lors du test b(2), la taille des particules est passée d'environ 4.3 nm à 8.8 nm.

Les auteurs ont mesuré la résistance ohmique de la PTL avant et après les tests. Ils ont remarqué une augmentation de la résistance, laquelle a été attribuée à un épaississement de la couche de passivation. Lors d'un test supplémentaire, ils ont ajouté un revêtement en platine de 200 nm à la PTL. Ce revêtement a permis de réduire le taux de vieillissement de $108 \mu\text{V h}^{-1}$ à $12 \mu\text{V h}^{-1}$ pour un fonctionnement constant à 2 A cm^{-2}

Il est important de souligner que les auteurs ont constaté l'existence de pertes réversibles de l'ordre de 54 mV. Dans certains cas, ces pertes ont été récupérées avec les coupures de courant. À noter que pendant ces coupures, la tension de la cellule a chuté, mais il n'a pas été précisé dans quelle mesure. Ce type de pertes a été attribué à un changement de la résistance de la PTL, cependant, cela n'a pas été prouvé.

En effet, l'influence de la chute du potentiel sur le vieillissement d'un électrolyseur PEM a suscité beaucoup d'intérêt récemment. Weiß *et al.* [111] ont mené une étude afin d'élucider ce sujet et sont parvenus à des conclusions différentes de celles de Rakousky *et al.*

Pour cette étude, les auteurs ont fabriqué leurs propres AMEs avec une surface active de 5 cm^2 (IrO_2 supporté sur TiO_2 : $1.75 \pm 0.15 \text{ mg cm}^{-2}$, Pt/C : $0.2 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$ et Nafion® 212, $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Du côté anodique, ils ont utilisé une PTL en titane fritté de $280 \mu\text{m}$ d'épaisseur, 50% de porosité et un diamètre de pore entre 10 et $50 \mu\text{m}$ (*Mott Corporation USA*). Du côté cathodique, une GDL en carbone de $370 \mu\text{m}$ d'épaisseur (*Toray TGP-H 120T*) a été utilisée. La cellule a été fermée de façon à comprimer la GDL de 25%. La cellule a été opérée à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et avec une pression différentielle, 10 bar à la cathode et 1 bar à l'anode

Les auteurs ont utilisé un profil de courant avec trois paliers d'environ 10 minutes chacun : 3 A cm^{-2} , 0.1 A cm^{-2} , 0 A cm^{-2} . Ainsi, les trois paliers forment un cycle d'environ 30 minutes qui a été répété plus de 700 fois pour compléter 425 heures de fonctionnement.

En utilisant ce protocole, les auteurs ont réalisé deux tests : lors du premier, ils ont limité la chute du potentiel à 1.3 V pour le palier de 0 A cm^{-2} . En revanche, lors du second test, ils ont laissé chuter librement le potentiel de la cellule, en atteignant des valeurs proches de 0 V. Après chaque cycle, les auteurs ont réalisé une mesure de courbe de polarisation, de spectroscopie d'impédance et de voltampérométrie cyclique (0.05 V – 1.3 V). Il faut noter que cette dernière mesure implique une chute du potentiel. Même si les auteurs ont justifié que cela ne devrait pas avoir un impact, nous considérons que l'idéal serait de vraiment maintenir le potentiel au-dessus d'une valeur (dans ce cas 1.3 V) pour pouvoir comparer les tests, comme nous allons le montrer dans le **Chapitre 6**.

Les auteurs ont constaté un vieillissement pour le test où la chute du potentiel n'a pas été contrôlée, tandis que pour l'autre aucun vieillissement n'a été observé. Ce vieillissement a été attribué à une augmentation de la résistance de contact entre la PTL et la couche catalytique. Les auteurs ont suggéré que cette augmentation est causée par deux choses :

- Une diminution de la conductivité électronique de la couche catalytique. Les auteurs ont expliqué qu'une variation répétitive du potentiel anodique (entre 0 V vs. RHE et 1.6 V vs. RHE et) conduit à la transformation de l' IrO_2 cristallin (qui n'est pas stable en dessous de 0.8 V) en IrOH (amorphe). Même si l' IrOH est plus actif pour la réaction d'électrolyse [112], [113], il est moins bon conducteur des électrons et il peut se dissoudre plus facilement. En effet, les auteurs ont observé la précipitation d'Ir dans la membrane. De plus, l'oxydation de cet IrOH à plus fort potentiel conduit à IrO_2 amorphe, ce qui réduit au final la stabilité de la couche active.
- La passivation de la PTL en titane lors de la montée/descente du potentiel. Avec test supplémentaire, les auteurs ont montré qu'une PTL avec un revêtement en or diminue la résistance électronique de la cellule, ce qui est en accord avec les résultats présentées dans le **Chapitre 4** et le **Chapitre 6**.

Suermann *et al.* [114] ont utilisé une cellule commerciale (Baltic Fuel Cells, quickCONNECT) avec une surface active de 4 cm^2 ainsi qu'un AME commercial (IrO_2 : 2 mg cm^{-2} , Pt/C : 1 mg cm^{-2} et Nafion® 115). Du côté anodique, Ils ont utilisé une PTL de fibres de titane (50% de porosité et 1 mm d'épaisseur, Bekaert 2GDL40-1.00). Du côté cathodique, ils ont utilisé une PTL hydrophobique (Freudenberg, H2312). La cellule a été opérée à une température plus basse que celles des études déjà mentionnées (60°C), et à pression atmosphérique.

Les auteurs ont réalisé deux tests pour comparer les effets du fonctionnement constant à 1 A cm^{-2} et à 4 A cm^{-2} . Ils ont imposé des périodes d'opération de 30 heures et ont effectué des étapes d'évaluation de 3.3 heures pour compléter un temps de fonctionnement de 270 heures. Ces étapes se composent d'une courbe de polarisation, d'une mesure de spectroscopie d'impédance et d'une interruption du courant (5 minutes). À noter que la tension de la cellule chute avec l'interruption du courant

Ils ont constaté un taux de dégradation d'environ $10 \mu\text{V h}^{-1}$ pour le test à 1 A cm^{-2} , et un taux de $210 \mu\text{V h}^{-1}$ pour le test à 4 A cm^{-2} . Le taux de dégradation le plus élevé a été attribuée à une surtension cinétique, à une surtension de transport dans l'électrode, et majoritairement à une augmentation de la résistance haute fréquence de la cellule (HRF). Plusieurs raisons ont été suggérées pour expliquer cette augmentation de la HFR : une contamination cationique de la membrane, dissolution de l'iridium et sa précipitation dans la membrane, ou même une augmentation de la résistance de contact entre la PTL et la couche catalytique (cette explication a été donnée à partir de l'analyse de Weiß *et al.* [111] mentionnée précédemment).

Il convient de noter que les auteurs ont observé des pertes réversibles pour chaque cycle de fonctionnement de l'ordre de 100 mV. Ces pertes sont similaires à celles que nous présentons dans le **Chapitre 6**. Les auteurs ont justifié ces pertes par le changement de l'état d'oxydation du catalyseur anodique. Ils ont expliqué que ces pertes sont récupérées lorsque la tension de cellule est proche de 1.48 V (une minute est suffisante) ou lorsque la tension chute en sous de cette valeur.

Des pertes réversibles peuvent aussi être observées dans les courbes présentées par Siracusano *et al.* [115], cependant, les auteurs n'ont pas commenté ce phénomène. D'après le protocole utilisé, nous pouvons estimer que la récupération de ces pertes est aussi liée à la chute du potentiel.

D'autres pertes réversibles liées à la contamination de l'AME ont été observées par Sun *et al.* [116]. Les auteurs ont fait fonctionner un stack composé de neuf cellules de 160 cm^2 pendant 7800 heures à 0.5 A cm^{-2} . Ils ont mesuré un taux de dégradation moyen de $35.5 \mu\text{V h}^{-1}$ par cellule. Après le test, les auteurs ont analysé les AMEs et ont observé la présence de cations (Ca, Cu, Fe) qui ont contaminé les couches catalytiques et la membrane. Les auteurs ont utilisé une solution d'acide sulfurique ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) pour nettoyer les AMEs et ont constaté que les performances initiales ont été récupérées presque dans leur totalité après l'élimination de ces cations. Les auteurs ont également mesuré la présence de cations dans l'eau d'alimentation, ce qui a permis de conclure que ces cations étaient des contaminants externes.

Nous avons décrit ici certains des derniers travaux issus de la littérature qui ont étudié le vieillissement des électrolyseurs PEM. Ces travaux ont utilisé une approche « système » qui est similaire à l'approche que nous présentons dans le **Chapitre 6** de ce manuscrit. Un récapitulatif

Composant	Mécanisme de dégradation	Cause
Catalyseur-Couche catalytique	Dissolution du catalyseur	Opération à haut potentiel; formation de Ir(III) soluble; courant inverse lors de l'arrêt (cathode) ; redéposition de Ti et de Ir à la cathode
	Passivation du support	Haut potentiel et milieu acide
	Agglomération du catalyseur	frittage ou augmentation de la taille des cristaux; cycles d'arrêt/démarrage
	Dissolution du ionomère	Haute densité de courant, attaque chimique par des radicaux
	Contamination cationique	Surface active bloquée par des contaminants, les protons du ionomère remplacés par des cations externes
	Dégradation mécanique	Pression de serrage non uniforme ; gonflement incorrect de la membrane
Membrane	Dégradation mécanique	Perforation par la PTL ; gonflement et rétrécissement; humidification hétérogène ou assèchement.
	Dégradation chimique	Attaque radicalaire et empoisonnement métallique
	Dégradation thermique	Variation de température ; température élevée
Plaque bipolaire	Fragilisation par hydrogène	Absorption d'hydrogène
	Passivation	Formation d'une couche d'oxyde
	Oxydation	Oxydation du titane et corrosion par ions F ⁻ ; Acier inoxydable corrodé
PTL	Dégradation chimique	Passivation et corrosion de la PTL
	Dégradation mécanique	Compression incorrecte; Fragilisation par hydrogène

Tableau 1.3. *Résumé des mécanismes de dégradation des composants d'un électrolyseur PEM. Tableau adaptés à partir des travaux de Feng et al. [81].*

plus complet sur tous les mécanismes et causes du vieillissement des électrolyseurs PEM a été publié par Feng *et al.* [81]. Cet article a permis de résumer la plupart des études avec leurs différentes approches. Le Tableau 1.3 montre un résumé des mécanismes de dégradation identifiés par les auteurs pour chaque composant.

1.5 Review stacks PEM de l'industrie

Dans les sections précédentes, nous avons présenté la structure et les composants d'une cellule élémentaire d'électrolyse (mono-cellule). À l'échelle du laboratoire, des mono-cellules d'électrolyse sont généralement utilisées pour faire les études et l'optimisation des composants. Cette approche permet, entre autres, d'évaluer des nouveaux matériaux, d'effectuer des tests de vieillissement accéléré, de faire des caractérisations internes et de changer les paramètres d'opération sans aucun risque (température, pression, stœchiométrie, densité de courant). Dans ce manuscrit, cette approche est utilisée avec une cellule segmentée qui est présentée dans le **Chapitre 2**.

En réalité, à l'échelle industrielle, des empilements de cellules avec les mêmes caractéristiques sont utilisés pour augmenter la puissance, la capacité de production d'hydrogène et pour optimiser les coûts associés à la fabrication et à l'opération. Cet empilement est communément appelé « stack ». Les cellules (qui font quelques millimètres d'épaisseur) sont connectées en série électriquement : la plaque bipolaire anodique d'une cellule est partagée avec la plaque bipolaire cathodique de la cellule voisine. Autrement dit, le même courant traverse toutes les cellules et leurs tensions s'additionnent. Dans cette configuration, le circuit fluide (alimentation en eau et évacuation des gaz) est en parallèle : l'eau entre au travers une seule conduite, puis elle est distribuée à toutes les cellules.

Le stack d'électrolyse doit être associé à des auxiliaires qui contrôlent, entre autres, la puissance électrique, la qualité de l'eau et la température. L'ensemble de ces unités est connu comme le *Balance of Plant* (BoP). De manière générale, les unités qui constituent le BoP sont :

- **Unité de gestion électrique** : ajuste le niveau de tension avec un transformateur AC/AC, puis redresse le courant avec un convertisseur AC/DC.
- **Unité de purification d'eau** : élimine les ions présents dans l'eau qui provient généralement du robinet. L'eau est d'abord filtrée pour éliminer les impuretés, puis elle est déionisée. Des résines ioniques sont utilisées pour maintenir la conductivité de l'eau utilisée en boucle. Comme expliqué dans la section 1.4, des ions présents dans l'eau peuvent favoriser la dégradation de la membrane et des couches catalytiques. L'eau mer peut être utilisée, mais celle-ci nécessite d'un traitement spécial.
- **Unité de circulation d'eau** : assure l'alimentation en eau du stack. Cette unité comprend les circuits de circulation anodique et cathodique. Ces circuits contiennent, entre autres, les pompes, les échangeurs de chaleur, les résines ioniques et les séparateurs de phase.
- **Unité de traitement des gaz** : purifie l'hydrogène produit par l'électrolyse. À la sortie de l'électrolyseur, l'hydrogène contient des traces d'oxygène et de la vapeur d'eau qui doivent être retirées.

- **Unité de refroidissement** : évacue vers l'extérieur la chaleur excédentaire produite par l'électrolyseur.

La **Figure 1.8** montre une représentation de comment ces auxiliaires sont intégrées autour d'un stack.

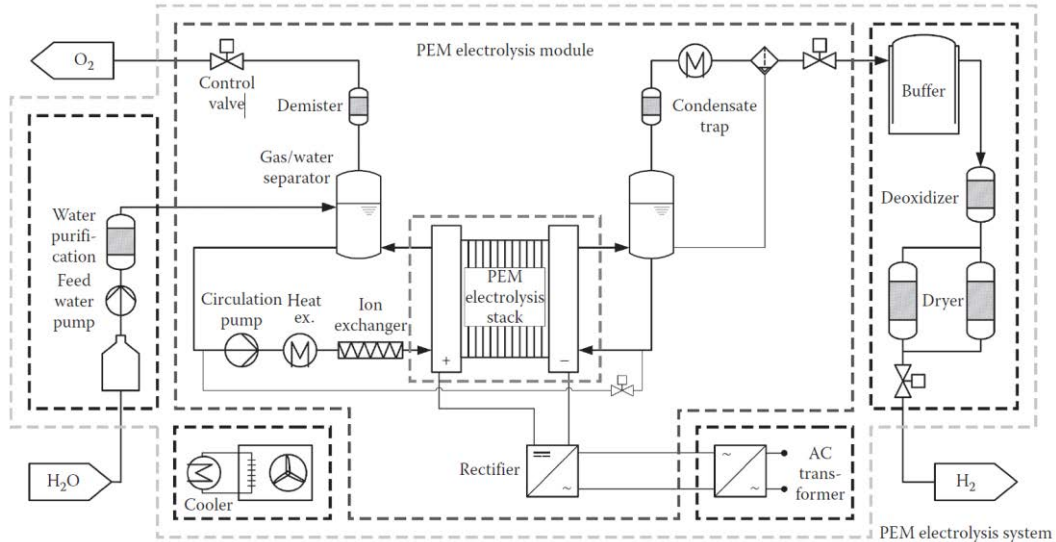


Figure 1.8. Représentation du stack d'électrolyse et des systèmes auxiliaires (BoP) nécessaires à son fonctionnement [67].

L'étude et l'optimisation du BoP est également important car sa consommation électrique aura une influence sur le rendement global. En effet, lorsque nous considérons le stack et les systèmes auxiliaires, la consommation spécifique du système est aux alentours de 5.5 - 6 kWh Nm⁻³ d'hydrogène (section 1.5.2). Le coût du BoP doit être également optimisé.

1.5.1 Rendement d'un stack et du système

Nous avons présenté le rendement d'une cellule d'électrolyse (rendement électrique, énergétique et faradique) dans la section 1.2.4. Quand il s'agit de calculer le rendement d'un stack, deux méthodes peuvent être utilisées.

La première méthode utilise la logique déjà présentée pour une cellule. Il suffit de calculer la tension réversible globale du stack en multipliant par le nombre de cellules (N_c) et de diviser par la tension réelle du stack (U_{stack}) :

$$\varepsilon_{stack} = \frac{N_c E_{rev}}{U_{stack}} \quad (1.42)$$

À noter qu'il faudrait multiplier par le rendement faradique ε_f pour calculer le rendement total du stack. Il convient de préciser également que ce rendement pourrait être calculé par

rapport à la tension thermoneutre E_{th} en utilisant les mêmes hypothèses présentées dans la section 1.2.4.

La deuxième méthode utilise la consommation électrique du stack et l'énergie contenue dans l'hydrogène produit. En conséquence, il faut d'abord calculer le débit d'hydrogène \dot{n}_{H_2} [mol s⁻¹] :

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{N_c I}{2F} \varepsilon_f \quad (1.43)$$

Avec I [A] le courant total traversant le stack et F [C mol⁻¹] la constante de Faraday. La valeur de l'énergie dans l'hydrogène est obtenue en multipliant par le PCI ($\Delta_r G^\circ$) [kJ mol⁻¹]. Ainsi, le rendement peut être calculé :

$$\varepsilon_{stack} = \frac{\dot{n}_{H_2} PCI}{P_{elec}} \quad (1.44)$$

Où la puissance électrique consommée est calculée à partir du courant, de la tension et du nombre de cellules $P_{elec} = N_c \cdot I \cdot U_{stack}$ [kW]. Le rendement de tout le système peut également être calculé si la consommation électrique des systèmes auxiliaires (P_{aux} [kw]) est prise en compte :

$$\varepsilon_{sys} = \frac{\dot{n}_{H_2} PCI}{P_{elec} + P_{aux}} \quad (1.45)$$

Il convient de remarquer que le débit d'hydrogène est plus souvent exprimé en NmH₂³ h⁻¹

À partir de ce rendement, la « consommation spécifique » E_{spe} peut être en déduite. Cette valeur exprime la quantité d'énergie consommée pour produire une quantité donnée d'hydrogène en [kWh NmH₂⁻³] ou en [kWh kgH₂⁻¹] :

$$E_{spe} = \frac{P_{elec} + P_{aux}}{\dot{n}_{H_2}} = \frac{PCI}{\varepsilon_{sys}} \quad (1.46)$$

Cette valeur est très utilisée par les fabricants d'électrolyseurs pour mesurer la performance des systèmes.

1.5.2 Fabricants d'électrolyseurs PEM

Dans le but d'avoir un aperçu de l'offre d'électrolyseurs PEM sur le marché, nous présentons ici une liste des principaux fabricants identifiés et de leurs stacks d'électrolyse le plus puissants. Cette information est présentée dans le **Tableau 1.4** en ordre décroissant de puissance.

Fabricant (pays)	Série	\dot{n}_{H_2} [Nm ³ h ⁻¹]	P_{elec} [MW]	P_{max} [bar]	(E_{spe}) [kWh Nm ³]	ϵ_{stack} (ϵ_{sys}) [%]	Flexibilité de charge (%)	Ref.
Hydrogenics (CA)	HyLYZER 600r	620	3	35	4.72	63	1-100	[117]
Giner Inc. (US)	Allagashq	400	2	40	5	60	n.a.	[118]
Siemens (DE)	SILYZER 200	225	1.25	35	(5.1-5.4)	(56- 69)	0-160	[119]
ITM Power (GB)		127	0.7	20-80	(5.5)	-54	n.a.	[120]
Proton OnSite - Nel - (US)	M400t	50	0.25	30	5	60	0-100	[121]
AREVA H2Gen (FR)	E120v	30	0.13	35	4.4	68	10-150	[122], [123]
H-TEC (DE)	ME 450/1400	23.5	0.125	30	4.5	(61)	32-132	[124]
Treadwell Corp. (US)		10.2	n.a.	76	n.a.	n.a.	n.a.	[125]
Angstrom Advanced (US)	HGH 170000	10	0.06	4	(5.8)	-52	n.a.	[126]
Kobelco Eco- Solutions (JP)	SH/ SL60Dw	10	0.06	4-8	(5.5-6.5)	(46- 55)	0-100	[127]
Green Hydrogen (DK)	HyProvide P1	1	0.01	50	(5.5)	-55	n.a.	[128]

Tableau 1.4. Revue des stacks d'électrolyse PEM et des fabricants. \dot{n}_{H_2} : débit d'hydrogène, P_{elec} : puissance électrique du stack, P_{max} : pression de fonctionnement, ϵ_{stack} : rendement du stack, ϵ_{sys} : rendement du système, E_{spe} : énergie spécifique (les valeurs données entre parenthèse correspondent au système avec les auxiliaires). Mis à jour et adapté à partir de Babic *et al.* [41].

Le rendement et la consommation spécifiques sont calculés par rapport à une consommation théorique de 3 kWh Nm_{H2}⁻³ (équations (1.45) et (1.46)). Les valeurs données entre parenthèse sont calculées par rapport à la consommation de tout le système (les stack plus les auxiliaires).

Nous pouvons remarquer que peu d'entreprises fabriquent des stacks d'une puissance supérieure à 1 MW. Les plus puissants sont fabriqués par *Hydrogenics* avec 3 MW, *Giner Inc.* avec 2 MW et *Siemens* avec 1.25 MW. Le seul fabricant français, *ArevaH2Gen*, fabrique des stacks de 0.13 MW. À noter que ces stacks peuvent être intégrés en parallèle pour configurer des unités de production d'une plus grande puissance selon les besoins, souvent

jusqu'à 10 - 20 MW. La consommation spécifique réelle des systèmes se trouve aux alentours de $5.5 \text{ kWh Nm}_{\text{H}_2}^{-3}$ et le rendement le plus haut observé est de 69 %.

Il convient de remarquer que le rendement et la consommation spécifique donnés par les fabricants changent selon la relation entre la tension et le courant. En conséquence, ces valeurs ne permettent pas de faire une bonne comparaison si le courant n'est pas donné. C'est pourquoi la courbe de polarisation offre une meilleure manière de comparer les électrolyseurs. Celle-ci permet d'évaluer l'électrolyseur sur toute la gamme de courant (**Chapitre 2**).

La **Figure 1.9** montre un récapitulatif des courbes de polarisation des différents fabricants fait par Babic *et al.* [41]. Nous pouvons voir que la plupart des électrolyseurs PEM commerciaux sont caractérisés pour une densité de courant maximale d'environ 2 A cm^{-2} . D'après ces données, l'électrolyseur commercial le plus performant est celui de Proton (acheté par Nel), suivi par celui de Giner, ITM, Hydrogenics, ArevaH2Gen et Siemens (à noter que les courbes de ces deux derniers coïncident entre elles)

Les auteurs ont également inclus deux courbes des électrolyseurs très performants développés en laboratoire afin de montrer les perspectives de développement. Lewinsky *et al.* [129] ont utilisé des catalyseurs type NSTF (*nanostructured thin film*) et Bernt *et al.* [130] ont utilisé un catalyseur anodique à base d'iridium supporté sur TiO_2 . Dans les deux cas, les auteurs ont atteint des densités de courant supérieures à 4.8 A cm^{-2} sans dépasser une tension de 1.9 V.

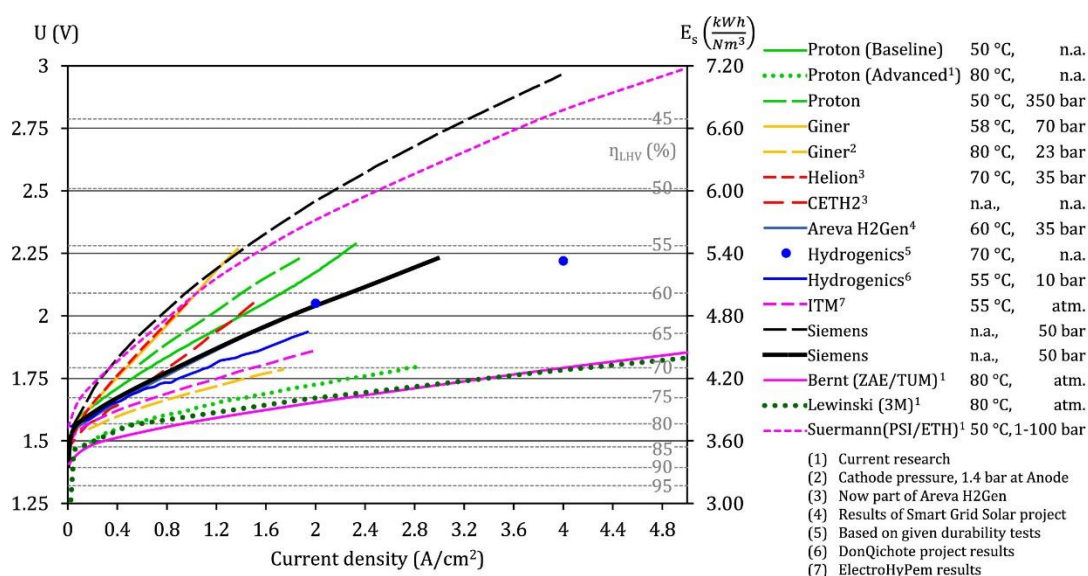


Figure 1.9. Récapitulatif des courbes de polarisation des électrolyseurs commerciaux faits par Babic *et al.* [19].

Chapitre 2

Outils de diagnostic et banc expérimental

Dans cette thèse, nous cherchons à caractériser localement le fonctionnement des électrolyseurs PEM pour identifier des points d'amélioration et ainsi augmenter leur rendement. Pour ce faire, l'équipe du LEMTA a développé depuis plusieurs années des cellules segmentées.

À la différence des piles à combustible, peu d'électrolyseurs segmentés ont été utilisés dans la littérature. Dans ce chapitre, nous réalisons une étude de l'art des électrolyseurs segmentés et des principaux résultats obtenus afin de surligner la pertinence des études présentées dans les chapitres suivants.

Nous présentons aussi la cellule d'électrolyse segmentée utilisée au cours de ces travaux et qui a été conçue en utilisant le savoir-faire du LEMTA. Cette cellule compte une surface active de 30 cm² et 20 segments isolés les uns des autres, chacun avec une électrode de référence. Le banc expérimental développé autour de la cellule est également exposé avec ses composants.

Les mesures de densité de courant ont été couplées à d'autres techniques de caractérisation électrochimiques, telles que la spectroscopie d'impédance et la voltampérométrie cyclique. Les principes de mise en place de ces techniques sont également présentés dans ce chapitre.

2.1 Outils de diagnostic

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour la réalisation des études présentées dans ce manuscrit. Nous avons utilisé notamment la courbe de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS) ou encore la voltampérométrie cyclique. Dans la suite, nous présentons les généralités sur ces techniques et nous expliquons comment elles ont été utilisées au sein de notre banc expérimental.

D'autres techniques spécifiques, telles que la porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) ou la microscopie à force atomique (AFM), ont été utilisées pour faire certaines caractérisations au sein de nos travaux. Les généralités sur ces techniques seront données au moment de présenter les résultats.

2.1.1 Courbe de polarisation

La courbe de polarisation est l'une des techniques les plus simples et accessibles pour évaluer les performances d'un électrolyseur PEM. En mode galvanostatique, cette technique consiste à imposer une rampe de densités de courant et à enregistrer la réponse en tension du système à température et pression constantes. Toutefois, cette technique peut aussi être exécutée en mode potentiostatique, c'est-à-dire en imposant une rampe de tensions et enregistrant les courants.

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, la tension de la courbe de polarisation est toujours supérieure au potentiel thermoneutre (lequel est aux alentours de 1.48 V). Cela s'explique par l'apparition des surtensions qui s'ajoutent à la tension théorique de dégagement d'oxygène, telles que les surtensions d'activation, ohmiques et de transport qui ont été expliquées en détails dans le **Chapitre 1**. Ainsi, la courbe de polarisation est une somme de toutes ses surtensions, et elle permet d'identifier l'incidence de chacune (**Figure 2.1**):

- Les surtensions d'activation, lesquelles sont différentes à l'anode et à la cathode, sont prédominantes à faible densité de courant.
- À des densités de courant plus élevées, les surtensions ohmiques deviennent importantes. Ces surtensions sont relatives à la résistance ionique de la membrane, la résistance électronique des composants (notamment la résistance de contact entre eux) ainsi qu'à la résistance des électrodes. Ces surtensions sont étudiées en détail dans le **Chapitre 4** et leur évolution dans le temps est analysée dans le **Chapitre 6**.
- Lorsque les densités de courant sont suffisamment élevées, des surtensions liées aux problèmes de transport de matière peuvent également apparaître. Ces pertes sont principalement causées par un problème d'évacuation des gaz et/ou d'acheminement de l'eau à travers la PTL jusqu'à la couche catalytique. Ainsi, un courant limite apparaît à partir duquel la production d'hydrogène ne peut pas augmenter. Nous pouvons en

déduire que ces surtensions dépendent également des propriétés structurales de la PTL, ce qui est analysé dans le **Chapitre 4**.

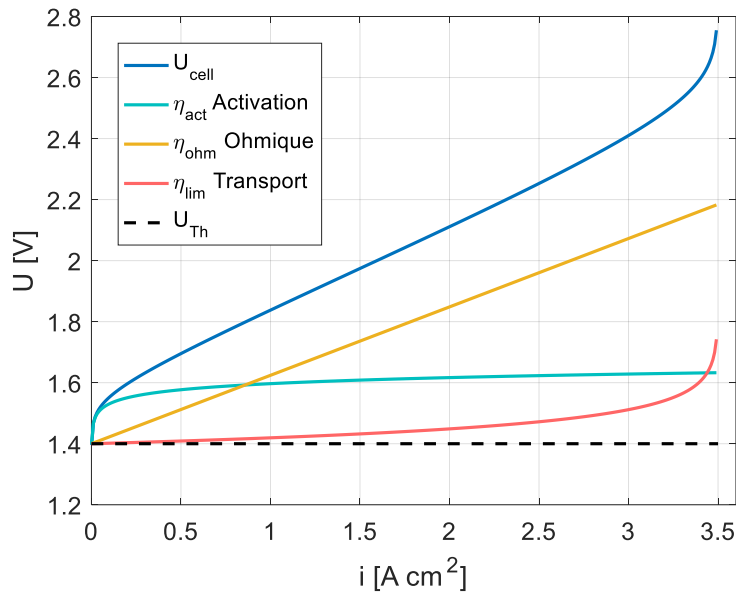


Figure 2.1. Représentation des différentes contributions à la tension totale de la cellule d'électrolyse. U_{Th} indique le potentiel thermoneutre. Les valeurs ne sont pas nécessairement représentatives d'un cas réel, elles sont données à titre indicatif.

À partir de la courbe de polarisation, nous pouvons déterminer qu'un électrolyseur est plus performant lorsque la tension diminue pour une densité de courant fixe. En effet, la production d'hydrogène est directement proportionnelle au courant et une diminution de la tension induit une plus faible consommation d'énergie pour un même taux de production.

Pour les travaux présentés dans ce manuscrit, les courbes de polarisation ont été enregistrées en mode galvanostatique suivant une procédure dite de « montée-descente ». C'est-à-dire que deux courbes consécutives sont obtenues : une première en augmentant la densité courant par des échelons jusqu'à atteindre une valeur maximale (3.3 A cm^{-2} si la tension est inférieure à 3 V), et une seconde en la diminuant par des échelons jusqu'à la valeur initiale.

Généralement les différences entre les deux courbes sont minimales, par conséquent la courbe de polarisation finale est juste une moyenne des deux courbes enregistrées. Cependant, des problèmes d'hystérésis peuvent apparaître entre les deux courbes, ce qui permet d'identifier des problèmes de fonctionnement tels que les problèmes de transport de matière analysés dans le **Chapitre 4**.

Chaque échelon de courant imposé doit être maintenu un certain temps afin d'atteindre l'équilibre. Dans la littérature, des temps compris entre 1 et 3 minutes sont généralement utilisés. Pour la procédure utilisée ici, nous avons choisi un temps de 2 minutes. Comme le montre la **Figure 2.2** ce temps est suffisant pour que la réponse en tension de l'électrolyseur se

stabilise. Nous présentons dans ce manuscrit les courbes de polarisation comme étant une moyenne de la montée et de la descente. Pour ce faire, seule la seconde partie des paliers (60 secondes) est considérée dans la moyenne.

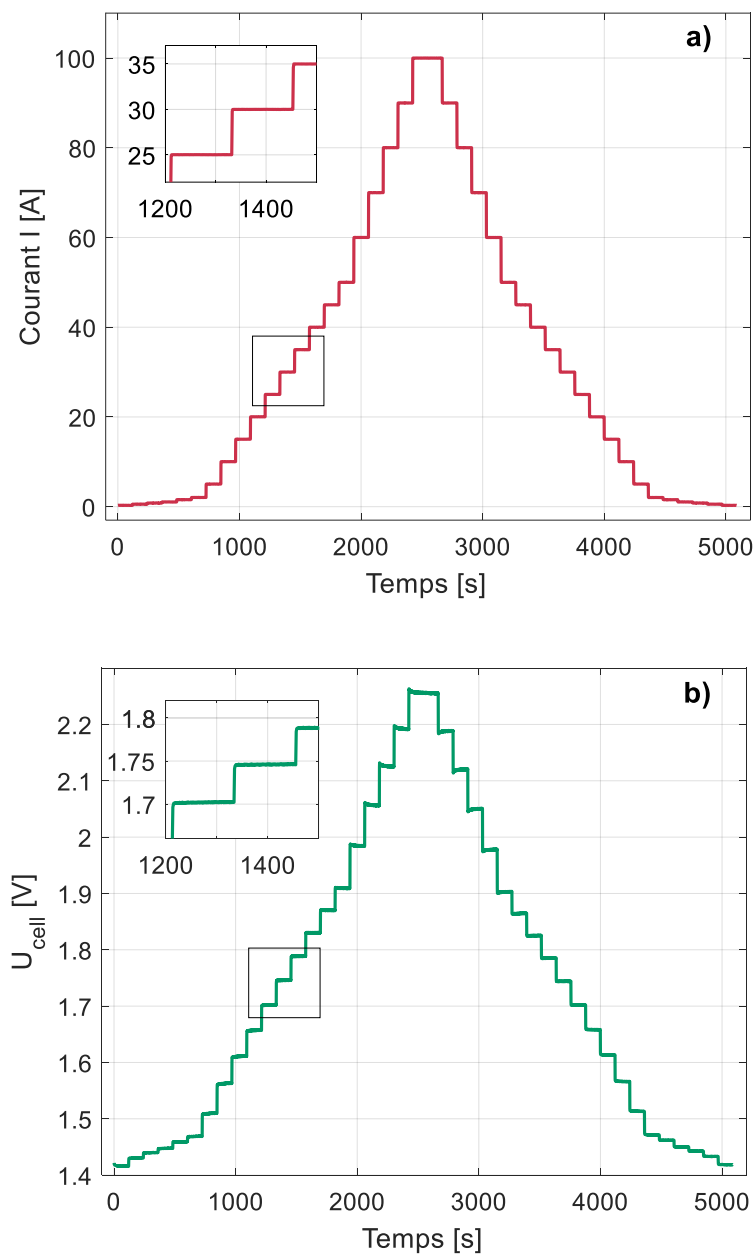


Figure 2.2. a) Paliers de courant imposés à cellule lors de la procédure de « montée-descente » pour enregistrer la courbe de polarisation (courant pour une surface 30 cm^2). b) Profil de tension de cellule obtenu après lors de l'imposition du courant.

2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) est une technique, qui couplée à la courbe de polarisation, permet d'identifier les contributions des différents composants et des phénomènes internes de

l'électrolyseur. L'EIS consiste à perturber le système électrochimique avec un signal sinusoïdal de faible amplitude afin de le faire fluctuer autour d'un point d'équilibre de fonctionnement et d'enregistrer sa réponse dynamique. Généralement l'amplitude de la perturbation reste constante tandis que sa fréquence est variable. Cette technique peut être appliquée en mode galvanostatique ou potentiostatique, néanmoins, le mode galvanostatique est habituellement préféré :

$$\Delta I(t) = I(t) - \langle I(t) \rangle = \Delta \bar{I} \exp(j\omega t) \quad (2.1)$$

Avec $\omega = 2\pi f$ la vitesse angulaire et j l'unité imaginaire. Dans le cas d'un système linéaire, la réponse en potentiel est $\Delta U(t)$; laquelle est également sinusoïdale, dépend de la même vitesse angulaire ω et a un déphasage φ par rapport au signal du courant :

$$\Delta U(t) = U(t) - \langle U(t) \rangle = \Delta \bar{U} \exp(j\omega t + \varphi) \quad (2.2)$$

À partir de ces deux signaux, l'impédance du système électrochimique Z peut être calculée pour chaque fréquence :

$$Z = \frac{\Delta U(t)}{\Delta I(t)} = \frac{\Delta \bar{U} \exp(j\omega t + \varphi)}{\Delta \bar{I} \exp(j\omega t)} = \bar{Z} \exp(i\varphi) \quad (2.3)$$

Comme mentionné, cette relation est valable que pour un système linéaire. Or un électrolyseur n'a pas un comportement de ce type pour toutes les gammes de courant, en particulier pour les faibles courants (faibles potentiels) ou lorsqu'un courant limite est atteint. Cependant, la réponse de l'électrolyseur peut être considérée comme quasi-linéaire pour des faibles variations de courant. Par conséquent, lors de l'implémentation de l'EIS, l'amplitude du signal AC doit être suffisamment faible afin de rester dans la zone de linéarité mais suffisamment élevée pour être mesurable [131].

Plusieurs auteurs qui ont réalisé des mesures d'EIS ont utilisé des amplitudes entre 5% et 10% de la valeur nominale de courant. Pour les travaux présentés ici, une amplitude de 10% a été choisie. Cependant, l'amplitude a été augmentée à 25% lors de mesures à faible densité de courant ($i=0.066 \text{ A cm}^{-2}$) présentées dans le **Chapitre 5**. Pour toutes les mesures, la fréquence a été modifiée entre 10 mHz et 10 kHz avec une incrémentation logarithmique.

La variation de l'impédance en fonction de la fréquence peut être représentée avec un diagramme de Bode (représentation du gain et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence de sollicitation) ou avec un diagramme de Nyquist. Cependant, le diagramme de Nyquist est utilisé plus amplement dans la littérature car il facilite l'identification des différentes contributions. Celui-ci montre la partie imaginaire de l'impédance en négatif $-Im(Z)$ en fonction de sa partie réelle $Re(Z)$ pour chaque fréquence, ce qui permet d'obtenir un spectre en forme de demi-arc.

Les résultats de l'EIS permettent également de modéliser le comportement électrique de l'électrolyseur. Pour ce faire, un circuit équivalent composé de résistances R , de capacités C et éventuellement d'inductances L est généralement utilisé. Les paramètres de ce circuit s'adaptent aux résultats expérimentaux et permettent d'identifier les phénomènes internes de l'électrolyseur qui contribuent à l'augmentation de sa tension.

Différents circuits sont proposés dans la littérature en fonction du comportement observé du système électrochimique. Dans le cas le plus simple, le circuit de Randles est utilisé (**Figure 2.3**). Ce circuit compte une résistance de transfert de charges R_{ct} et une capacité de double couche C_{dl} en parallèle pour caractériser la couche catalytique et l'interface membrane/électrode. Ces deux éléments sont à la fois en série avec une résistance R_{HF} appelée souvent résistance haute fréquence. Elle tient compte de la résistance ionique de l'AME, de la résistance ohmique des composants ainsi que de la résistance de contact entre eux. Plus de détails sur cette résistance sont donnés dans le **Chapitre 5**.

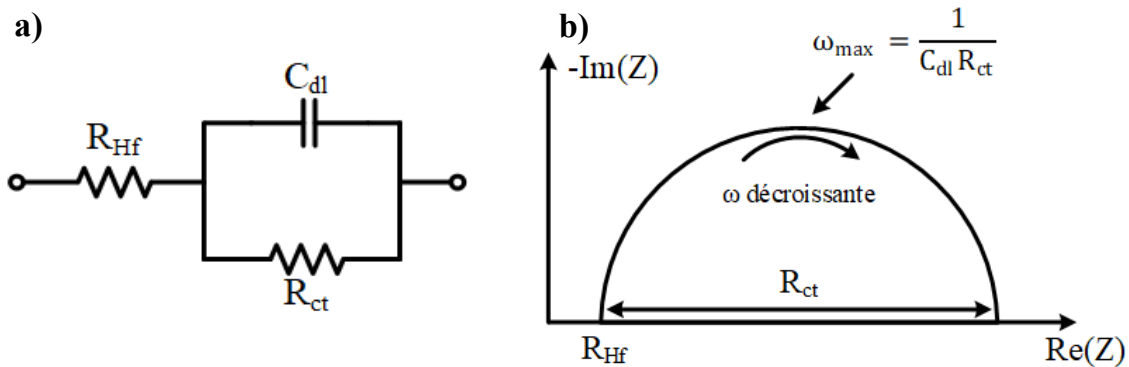


Figure 2.3 a) Circuit électrique de Randles, utilisé pour caractériser l'électrode et la résistance d'autres composants. b) Diagramme de Nyquist obtenu à partir de ce circuit. Figures adaptés de Mainka et al. [132], [133]

L'impédance de ce circuit s'écrit alors :

$$Z(\omega) = R_{HF} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_{dl}} \quad (2.4)$$

Ce modèle simplifié donne comme résultat un demi-cercle de diamètre R_{ct} . Il faut noter que l'impédance capacitive tend vers zéro lorsque la fréquence augmente. Ainsi, l'interception du demi-cercle avec l'axe des réels dans le domaine des hautes fréquences permet de lire directement R_{HF} .

Toutefois, comme il a été mentionné, ce modèle reste simple et ne tient pas compte de certains phénomènes qui peuvent apparaître. De ce fait, le circuit du modèle doit être amélioré. Par exemple, des éléments à phase constante (*Constant Phase Elements - CPE*) peuvent être rajoutés pour remplacer les condensateurs idéaux et ainsi tenir compte des hétérogénéités de surface des couches catalytiques. L'impédance de ces éléments est définie par :

$Z_{CPE} = 1 / (C_{CPE} (j\omega)^\alpha)$, avec C_{CPE} une constante qui ne dépend pas de la fréquence, α un paramètre variant entre 0 et 1. Ce paramètre α caractérise l'homogénéité de la couche catalytique.

En outre, des demi-cercles supplémentaires peuvent être observés dans le domaine de hautes et/ou de basses fréquences dans le cas des électrolyseurs. C'est pourquoi un deuxième couple résistance-capacité ($R_2 C_2$ en parallèle entre elles) est généralement ajouté en série au circuit, comme le montre la **Figure 2.4**. Cependant, l'interprétation des deux couples résistance-capacité diffère en fonction des auteurs et des phénomènes observés.

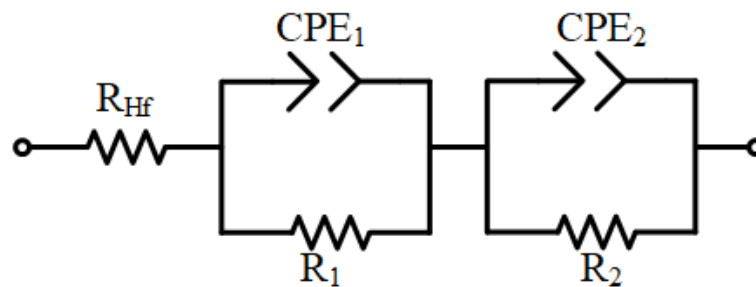


Figure 2.4 – Circuit amélioré utilisé généralement pour la modélisation des électrolyseurs PEM

Par exemple, Millet *et al.* [134] ont associé le premier couple $R_1 C_1$ à la réaction anodique (réaction de dégagement d'oxygène - OER) captée dans le domaine des basses fréquences, et le couple $R_2 C_2$ à la réaction cathodique (réaction de dégagement d'hydrogène - HER) captée dans le domaine des hautes fréquences.

Cependant, Rozain *et al.* [135] ont dissocié la contribution de chaque réaction à la mesure d'EIS pour les faibles potentiels et ont déterminé que la résistance associée à la HER est environ 8 fois plus faible que celle de l'OER. De plus, ils ont calculé des constantes de temps de 0.003 s et 0.4 s pour la HER et l'OER respectivement. C'est pourquoi ils ont associé les deux couples du circuit à la réaction de dégagement d'oxygène et ont argumenté que la HER pouvait être négligée car sa cinétique de réaction est beaucoup plus rapide.

Certains auteurs ont utilisé le même circuit pour modéliser le demi-cercle qui apparaît dans le domaine des basses fréquences et qui a été associé aux problèmes de transport de masse [85], [102], [136]. D'autres auteurs ont utilisé des modèles plus complets afin de mieux modéliser les interfaces des composants ou de décrire des phénomènes relatifs aux catalyseurs [99], [101], [137].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous limitons à l'interprétation qualitative et quantitative de la résistance haute fréquence. Elle a servi dans le **Chapitre 4** à analyser la résistance de contact entre la PTL et la couche catalytique, dans le **Chapitre 6** elle a servi à analyser le

vieillessement, et enfin dans le **Chapitre 5**, elle a été utilisée pour estimer la température de l'AME. Il convient de préciser que pour la suite de ce manuscrit, l'acronyme **HFR** (*High Frequency Resistance*) a été utilisé à la place de R_{HF} dans le but de faciliter la notation.

2.1.3 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique qui permet d'étudier les couches catalytiques d'un système électrochimique et de mesurer une valeur approximative de leur surface active (*Electrochemical surface Area* - ECSA). Dans notre cas, nous nous intéressons à la couche catalytique anodique de l'électrolyseur car la cinétique à la cathode est plus rapide.

Un montage classique pour mettre en œuvre cette technique comporte trois électrodes : une électrode de référence, une contre-électrode, et l'électrode d'intérêt appelée de travail. La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage linéaire en potentiel à l'électrode de travail (avec une vitesse constante en mV s^{-1}) et à enregistrer la réponse en courant induite par réaction électrochimique. Le résultat, une courbe de courant en fonction du potentiel, est appelée voltampérogramme.

Dans le cas d'un électrolyseur PEM, lorsque l'anode veut être étudiée, la cathode peut servir à la fois de contre-électrode et d'électrode de référence car son potentiel est stable en présence d'hydrogène (0 vs RHE – électrode réversible à hydrogène). Ainsi le potentiel de l'anode est donné directement par la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse, c'est pour nous avons choisi cette configuration.

En revanche, si nous nous intéressons à la cathode, l'anode ne pourrait pas servir d'électrode de référence car le potentiel de l'oxyde d'iridium n'est pas stable en présence d'hydrogène.

Pour les travaux présentés ici, l'anode qui sert d'électrode de travail est balayée pendant 20 minutes avec un gaz inerte (azote dans ce cas) afin d'évacuer l'oxygène, tandis que la cathode est alimentée en hydrogène. De ce fait, seules les espèces ayant traversé la membrane depuis la cathode et celles déjà présentes à l'anode peuvent réagir au moment de la mesure. Après avoir envoyé les gaz, deux cycles triangulaires entre 0.1 V et 1.2 V avec une vitesse constante de $v_b = 50 \text{ mV s}^{-1}$ sont réalisés. Seuls les courants mesurés lors du deuxième cycle sont retenus. Il est important de limiter le nombre de cycles car ces derniers dégradent les électrodes. La **Figure 2.5** montre le profil de tension imposé lors de deux cycles et un exemple de voltampérogramme obtenu pour notre cellule PEM.

Le courant total mesuré est la somme des courants faradiques et des courants capacitifs. Le courant faradique est associé à la réaction d'oxydo-réduction et à la surface électrode-électrolyte, et le courant capacitif est associé à la charge de la double couche. Dans le voltampérogramme d'une pile à combustible (électrodes Pt/C), la contribution de chaque

courant peut être dissociée et ainsi la surface active de l'électrode peut être calculée à partir de courant faradiques.

Cependant, dans le voltampérogramme de notre électrolyseur, nous ne pouvons dissocier les différentes contributions parce qu'il y a un grand courant résiduel sur tout le domaine de potentiel.

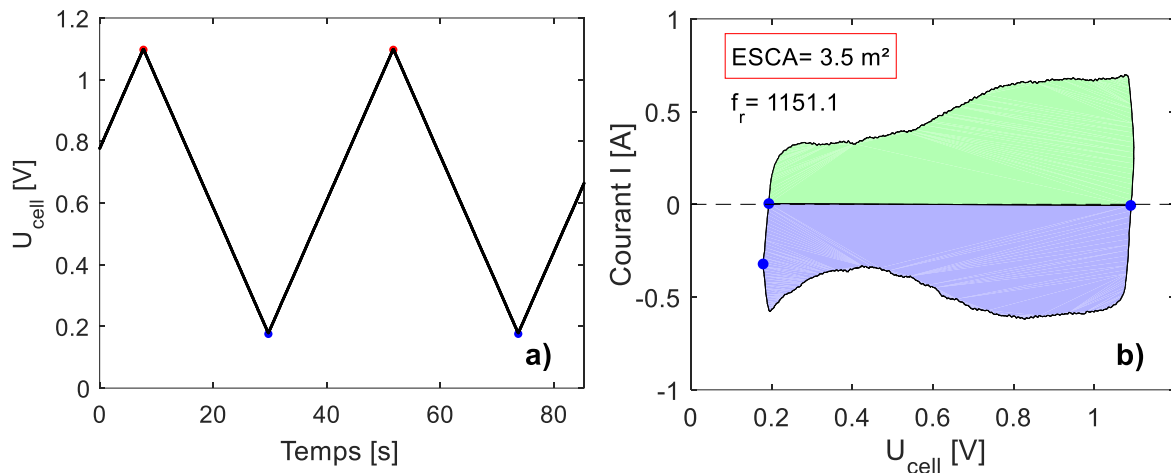


Figure 2.5 a) Profils de deux cycles de tension imposé. b) Exemple de voltampérogramme obtenu.

Par conséquent, nous calculons toutes les charges échangées Q_{total} [μC] en intégrant par rapport au temps sur la moitié d'un cycle (entre 0.1 V et 1.2 V). Nous pouvons ensuite estimer une surface active réelle en utilisant cette charge :

$$ECSA_{IrO_2} = \frac{Q_{total}}{Q_{IrO_2}} \quad (2.5)$$

Où Q_{IrO_2} [$\mu\text{C cm}^{-2}$] est la charge de référence de l'oxyde d'iridium par unité de surface (nombre de charges qui réagissent sur une surface lisse), laquelle est considérée ici de $310 \mu\text{C cm}^{-2}$ [135], [138], [139]. Cette surface peut être normalisée par rapport au chargement en catalyseur ou par rapport à la surface géométrique de l'électrode S_c (dans notre cas $S_c = 30 \text{ cm}^2$). La valeur calculée est connue comme « facteur de rugosité » :

$$f_r = \frac{ECSA_{IrO_2}}{S_c} \quad (2.6)$$

Il faut noter que la charge totale Q_{total} proposée dans ce manuscrit est mesurée pour une seule vitesse de balayage. Or cette charge peut changer avec la vitesse, comme il a été démontré dans la littérature [140]–[143]. Ce comportement donne une idée de l'accessibilité des sites réactionnels dans la couche catalytique : la charge diminue lorsque la vitesse augmente car les sites les moins accessibles deviennent inactifs.

En utilisant cette variation, Lodi *et al.* [143] ont proposé une méthode de calcul qui permet de différencier entre les charges échangeables sur les sites moins accessibles (Q_{inner}) et les sites plus accessibles (Q_{outer}). En conséquence, la totalité de charges échangeables (Q_{total}^*) sur toute la couche catalytique est :

$$Q_{total}^* = Q_{inner} + Q_{outer} \quad (2.7)$$

La méthode proposée consiste à calculer le total de charges échangées en fonction de plusieurs vitesses de balayage. Ensuite, Q_{total}^* et Q_{outer} sont calculées en extrapolant à l'origine les graphes Q^{-1} vs. $v_b^{1/2}$ et Q vs. $v_b^{-1/2}$ respectivement [144]. Les surfaces associées à ces charges peuvent ensuite être calculées en utilisant la même logique de l'équation (2.5). Il convient de préciser que la surface calculée à partir Q_{total}^* est probablement surestimée car seule la surface la plus accessible participerait lors du fonctionnement réel de l'électrolyseur, c'est-à-dire la surface calculée à partir de Q_{outer} .

Pour conclure sur l'utilisation de voltampérométrie cyclique, la surface active $ECSA_{IrO_2}$ et le facteur de rugosité f_r retenus dans ces travaux peuvent ne pas représenter la surface réelle du catalyseur qui participe à la réaction. Comme expliqué, ces valeurs sont calculées pour une vitesse constante de balayage. Néanmoins, ces valeurs permettent de faire une comparaison du comportement des AMEs en fonction des conditions imposées et suivre leur vieillissement.

2.1.4 Electrodes de référence

La tension mesurée aux bornes de la cellule de l'électrolyse indique la différence entre le potentiel de l'anode et la cathode. Cependant, cette mesure ne donne aucune information du potentiel absolu de chaque électrode. Le suivi de ces deux potentiels peut donner des informations importantes sur la performance de l'électrolyseur.

La différenciation entre ces deux potentiels nécessite une troisième électrode, appelée électrode de référence, dont son potentiel est connu. Ainsi, le potentiel de l'électrolyte peut être mesuré par rapport à ce potentiel de référence et les potentiels aux interfaces membrane/électrodes peuvent être déterminés.

Une interface électrolyte-métal peut servir d'électrode de référence si son potentiel est stable dans le temps, bien défini et reproductible. Généralement l'hydrogène est utilisé avec du platine pour configurer une électrode de ce type. [145].

Dans une cellule électrochimique, comme les électrolyseurs ou les piles à combustible PEM, l'électrode de référence peut être configurée de deux manières :

- Électrode dynamique d'hydrogène (*Dynamic Hydrogen Electrode* – DHE) : dans ce cas, le système se compose de deux fils de platine en contact avec de l'eau. Un faible

courant circule à travers les fils provoquant l'électrolyse. L'électrode sur laquelle l'hydrogène est produit agit comme l'électrode de référence.

- L'électrode réversible à hydrogène (*Reversible Hydrogen Electrode – RHE*) : dans ce cas, l'hydrogène est envoyé directement sur une surface de platine est aucun courant ne circule.

À noter que l'électrode de référence doit être au contact des électrodes de travail par l'intermédiaire de l'électrolyte, dans ce cas la membrane.

Dans le cas des travaux présentés ici, 20 électrodes réversibles à hydrogène RHE ont été distribuées le long de la cellule de l'électrolyse. Ainsi, une électrode a été placée en face de chaque segment utilisé pour les mesures de courant (section 2.3.1). Chaque électrode est faite à partir d'une pastille de GDE (*Gas Diffusion Electrode*) de 6 mm de type SGL 25BC provenant du fabricant *SGL Carbon*, lesquelles sont chargées avec $1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ de platine.

Chaque pastille a été posée contre la membrane du côté cathode à une distance de 1 cm de la surface active, c'est-à-dire que l'ensemble des électrodes partagent l'électrolyte. Ce placement coïncide avec le canal dédié de la plaque cathodique à travers lequel circule de l'hydrogène humidifié. La présence de platine, d'hydrogène et la membrane humidifié créent les conditions nécessaires pour avoir une électrode de référence.

2.1.4.1 Potentiel des électrodes :

D'après la **Figure 2.6**, le potentiel de l'anode E_a et le potentiel de la cathode E_c sont donnés par la différence entre le potentiel de la phase métallique ϕ^m et celui de l'électrolyte (la membrane) ϕ^e :

$$E_a = \phi_a^m - \phi_a^e \quad (2.8)$$

$$E_c = \phi_c^m - \phi_c^e \quad (2.9)$$

Comme mentionné, la tension de la cellule d'électrolyse U_{cell} représente la différence entre le potentiel de l'anode E_a et celui de la cathode E_c . En absence de courant le potentiel de l'électrolyte est homogène $\phi_c^e = \phi_a^e$ (**Figure 2.6a**), ainsi U_{cell} peut s'écrire :

$$U_{cell} = E_a - E_c = \phi_a^m - \phi_c^m \quad (2.10)$$

En revanche, lorsqu'il y a un courant, les protons passent de l'anode vers la cathode. Ce passage se produit grâce un gradient de potentiel négatif en direction de la cathode ($\phi_a^e > \phi_c^e$). La résistance de l'électrolyte au passage de protons est exprimée avec la loi d'Ohm (**Figure 2.6b**). Dans ce cas, la tension de cellule s'écrit :

$$U_{cell} = E_a - E_c - RI = \phi_a^m - \phi_a^e - IR - (\phi_c^m - \phi_c^e) \quad (2.11)$$

La résistance R représente la résistance de la membrane et la résistance au passage des électrons des autres composants. Toutefois, la résistance des composants peut être négligée devant celle de la membrane (R_m), d'où $R \approx R_m$.

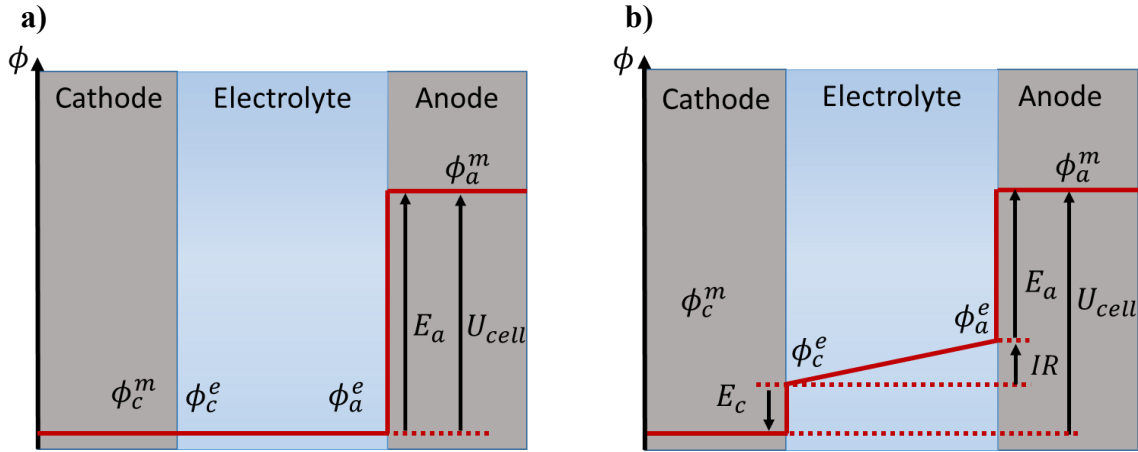


Figure 2.6. Représentation des potentiels des électrodes : a) en absence de courant b) en présence de courant (contribution ohmique prise en compte). Figures adaptées à partir de la thèse de Thomas Gaumont [146].

2.1.4.2 Dédution à partir de la RHE

Dans le cas de cellule utilisée ici, nous mesurons la différence de potentiel entre les phases métalliques de la RHE et de l'anode :

$$E_a^{mes}(n) = \phi_a^m(n) - \phi_{RHE}^m(n) \quad (2.12)$$

Où le potentiel de l'électrode réversible pour chaque segment n s'écrit :

$$E_{RHE}(n) = \phi_{RHE}^m - \phi_{RHE}^e = 0 \text{ V} \quad (2.13)$$

Ce potentiel vaut 0 V par convention, c'est-à-dire que $\phi_{RHE}^m = \phi_{RHE}^e$. Par conséquent, l'équation (2.12) peut se réécrire en fonction du potentiel de l'électrolyte de la RHE :

$$E_a^{mes}(n) = \phi_a^m(n) - \phi_{RHE}^e(n) \quad (2.14)$$

Dans un cas idéal, nous pouvons supposer que le potentiel ϕ_{RHE}^e est homogène et qu'il est le même qu'au milieu entre les deux électrodes, comme le montre la **Figure 2.7a** (ligne d'isopotential). De plus, cette figure représente comment R_m se divise en deux contributions égales. Par conséquent, nous constatons que le potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence surestime le potentiel réel de l'électrode d'une valeur équivalente à la moitié des pertes ohmiques :

$$E_a^{mes} = E_a + \frac{IR_m}{2} \quad (2.15)$$

D'un autre côté, le potentiel de l'anode est déduit à partir de E_c^{mes} et U_{cell} , ainsi ce potentiel est sous-estimé de la moitié des pertes ohmiques:

$$E_c^{mes} = E_c - \frac{IR_m}{2} \quad (2.16)$$

Il convient de préciser que le cas idéal traité ici est valable seulement si les électrodes sont bien alignées entre elles (distribution homogène du potentiel dans la membrane, **Figure 2.7b**). Il a été démontré dans la littérature que la proportion de la contribution de la membrane sur chaque potentiel mesuré avec la RHE peut changer en fonction de l'alignement des électrodes [147]–[149].

De plus, cette analyse nous permet de conclure que les potentiels mesurés à l'aide de l'électrode référence doivent être interprétés avec précaution à cause de la contribution de la membrane. Cette contribution peut être écartée en couplant la mesure avec la spectroscopie d'impédance. Cependant, l'incertitude sur l'alignement des électrodes pourrait introduire des erreurs.

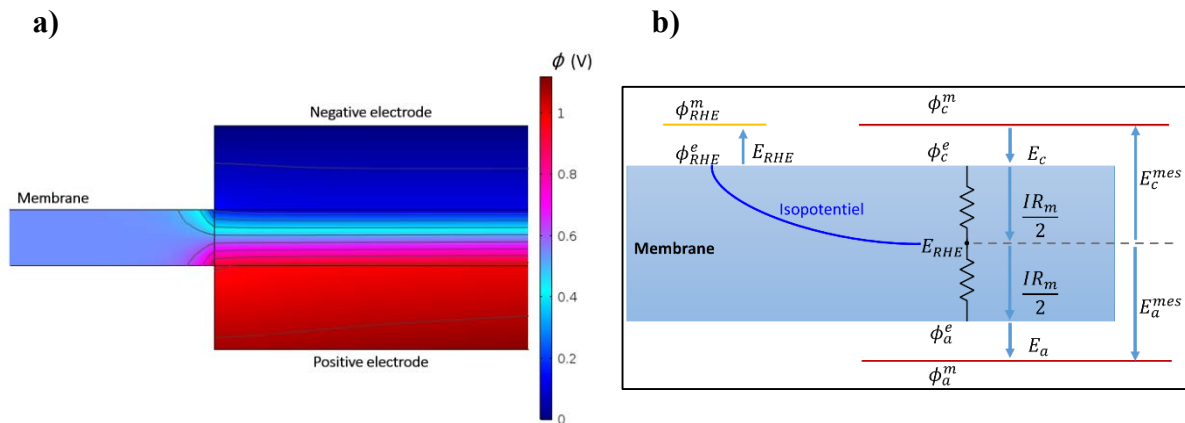


Figure 2.7. a) Exemple de la distribution de potentiel dans l'épaisseur de la membrane lorsque les deux électrodes sont alignées. b) Schématisation des contributions des potentiels pour un cas idéal. Figures adaptées à partir de la thèse de Mathilde Cazot [150].

2.2 Cellules segmentées dans la littérature

L'un des objectifs principaux de cette thèse est de caractériser localement les phénomènes internes dans une cellule d'électrolyse à membrane, à savoir le transport de matière (eau, hydrogène et oxygène), la distribution de courant ainsi que la distribution de température. L'utilisation d'une cellule segmentée permet de faire une caractérisation plus précise et de mieux comprendre le fonctionnement des électrolyseurs.

Les cellules segmentées ont été largement utilisées pour l'étude des piles à combustible (PEMFC) [151]–[156]. Cependant, dans le cas des électrolyseurs, peu de cellules segmentées ont été documentées dans la littérature. Avant de présenter notre cellule, nous faisons ci-dessous une description des cellules trouvées dans la littérature en fonction des auteurs.

- **Dedigama *et al.* :**

Dedigama *et al.* [5] ont conçu une mono-cellule segmentée avec une surface active de 0.6×8.5 cm (**Figure 2.8**). Des circuits imprimés (PCB – *Printed Circuit Board*) sont utilisés à la fois pour collecter le courant et pour délimiter le canal d'écoulement (un seul de chaque côté). Ainsi, la moitié de la surface active en contact avec le circuit imprimé et l'autre moitié avec l'eau du canal d'écoulement (c'est pourquoi seulement une surface active utile de $0.3 \times 8.5 = 2.55$ cm² est considérée).

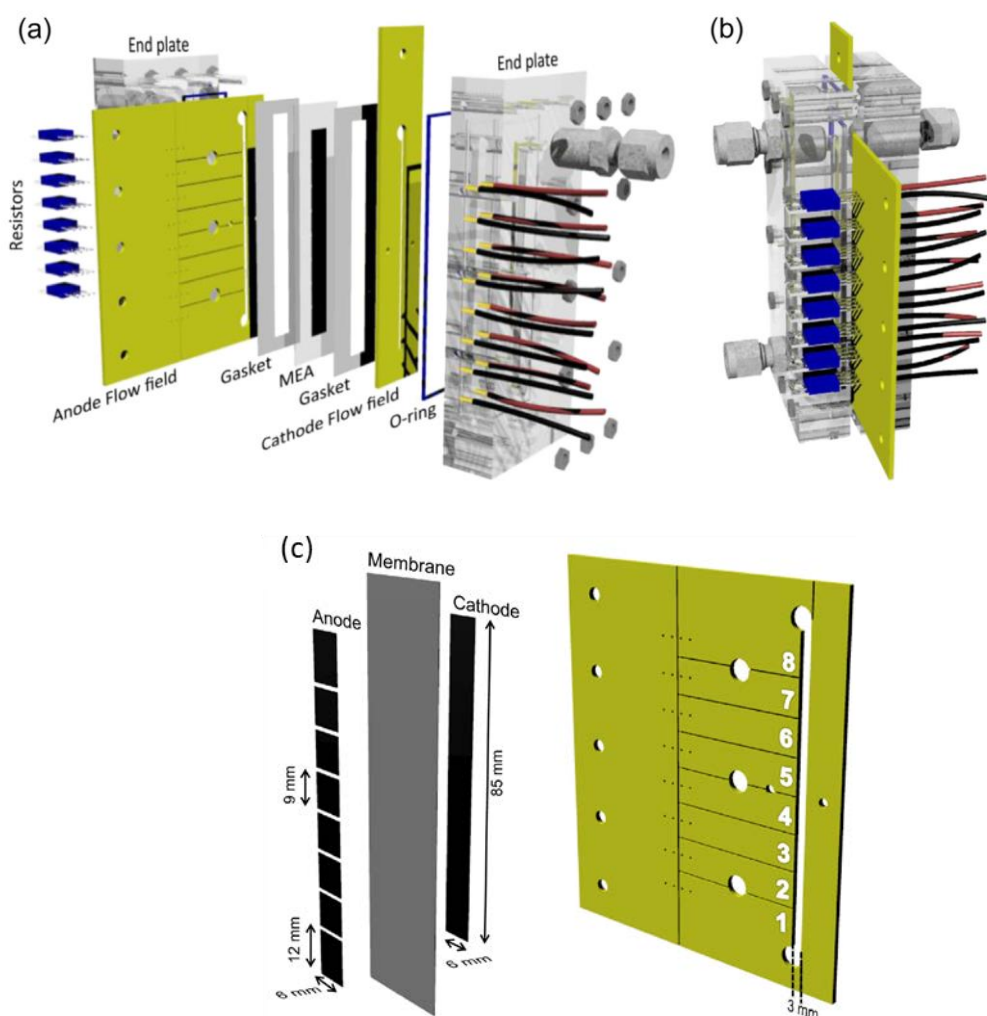


Figure 2.8. Cellule d'électrolyse PEM développée par Dedigama *et al.* [157]. La couche catalytique anodique est divisée en 8 segments et la collection de courant est faite avec un circuit imprimé. La cellule n'utilise pas de PTL à l'anode.

Le circuit imprimé de l'anode ainsi que la couche catalytique ont été divisées en 8 segments. Des shunts de mesure de $2\text{ m}\Omega$ ont été connectés à chaque segment pour déduire la densité de courant. Il faut noter que cette cellule a été assemblée sans PTL (*Porous Transport Layers*) à l'anode. De côté cathode, une PTL en carbone (Toray, TGP_H_120) a été utilisée. Les plaques terminales ont été fabriquées en Plexiglas de 2 cm et ont été serrées avec 12 vis et un torque de 1.2 Nm.

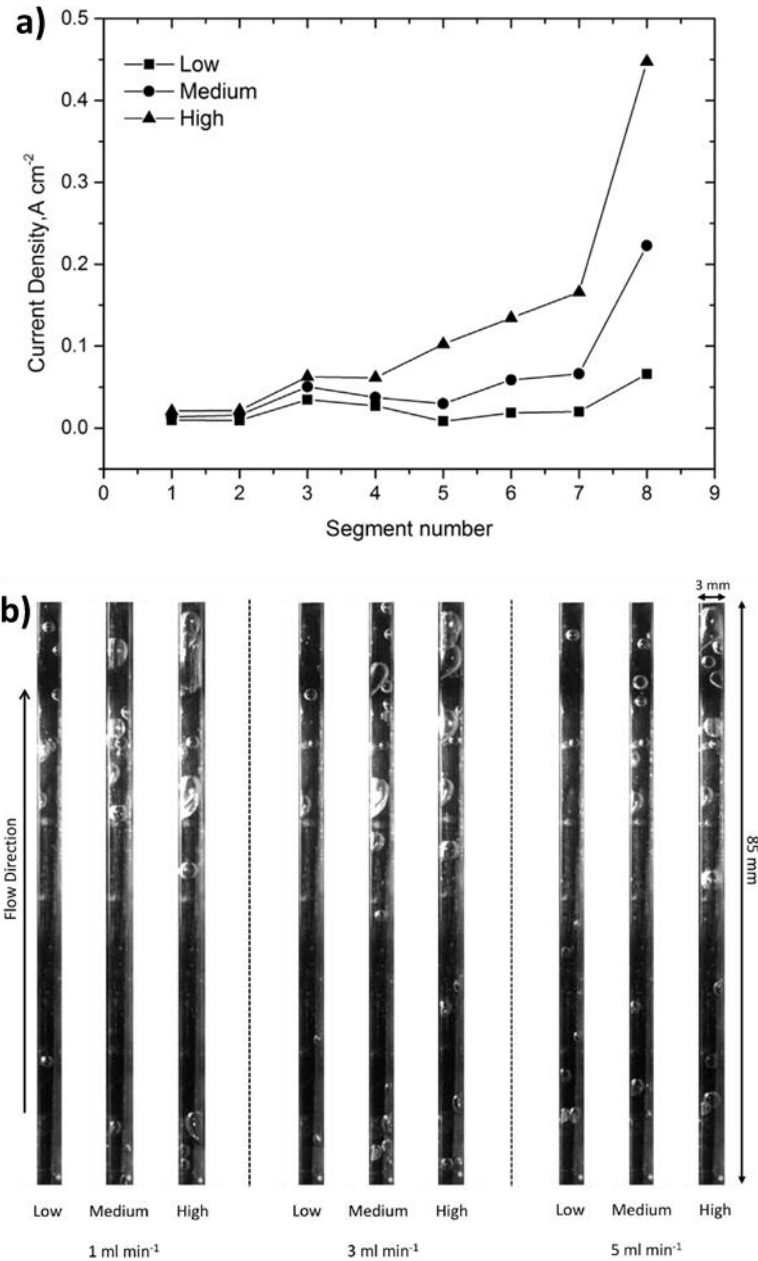


Figure 2.9. Résultats obtenus par Dedigama et al. [157]. a) Les profils de densité de courant montrent une augmentation vers la sortie de la cellule lorsque la tension augmente et le débit reste fixe (cela équivaut à diminuer la stœchiométrie). b) La visualisation du flux montre la dominance des bulles vers la sortie (un taux de vide et une turbulence plus importante).

En utilisant cette cellule, les auteurs ont étudié l'influence du coefficient de stœchiométrie sur la distribution de courant. Leur travail a montré une augmentation de la densité de courant au niveau de la sortie de leur cellule lorsque la stœchiométrie en eau augmente (**Figure 2.9a**). Les auteurs expliquent que pour des stœchiométries élevées, la turbulence engendrée par la coalescence des bulles (transition entre *bubbly* et *slug flow*) aide à mieux évacuer les gaz des derniers segments. Cette hypothèse a été appuyée par des images capturées avec une caméra rapide à travers le Plexiglas (**Figure 2.9b**). Néanmoins, cela pourrait aussi être expliqué comme un problème de thermalisation, c'est-à-dire que la cellule est sûrement plus chaude à la sortie à cause de la réduction du flux d'eau, mais aucune information sur la température de fonctionnement n'a été donnée. De plus, comme l'assemblage a été fait sans PTL, les résultats sont difficilement comparables avec ceux d'autres auteurs.

- **Sun et al. :**

Sun et al. [158] ont conçu une mono-cellule circulaire avec une surface de 160 cm^2 . Comme le montre la **Figure 2.10a**, la particularité de cette cellule est sa couche catalytique anodique qui a été divisée en 11 segments circulaires de 4.5 cm^2 pour former une surface active totale de 49.5 cm^2 . Les segments ont été regroupés pour former 5 zones de mesure entre l'entrée et la sortie de la cellule.

De la même manière, 11 segments de titane avec une couche de platine, chacun connecté à un fil de cuivre, ont été incrustés dans la plaque terminale anodique pour faire la collection de courant (**Figure 2.10b**). De même, 80 canaux parallèles ont été machinés sur la plaque terminale en verre organique avec une section de passage de $0.4 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ (longueur maximale entre l'entrée et la sortie de 14.3 cm).

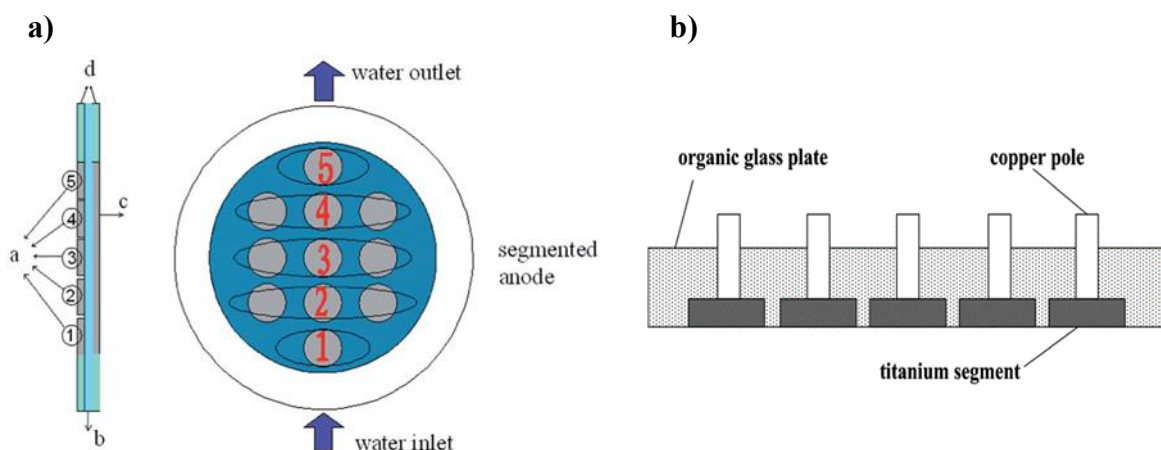


Figure 2.10. Cellule segmentée circulaire développée par Sun et al. Le catalyseur anodique a été divisé en 11 cercles qui ont été regroupés en 5 segments de mesure. L'image b) montre le détail des segments de titane incrustés dans la plaque terminale pour effectuer la collection de courant.

Les auteurs ont utilisé la cellule pour faire une étude de *water starvation* en changeant la stœchiométrie (ξ) entre 1.5 et 8 pour une densité de courant de 0.5 A cm^{-2} et une température de 60°C . Cette étude montre que la stœchiométrie critique est $\xi^* = 3$, c'est-à-dire qu'en dessous de cette valeur le profil de densité de courant devient hétérogène. Contrairement aux résultats présentés par Dedigama et al. [157], les auteurs ont remarqué une augmentation de la densité de courant pour les premiers segments et une diminution pour les derniers (**Figure 2.11a**). Ceci s'explique par l'assèchement de la membrane causé par le manque d'eau à la fin de la cellule. Le même phénomène a été reporté pour des conditions de haute densité de courant pour une stœchiométrie fixe.

De plus, les auteurs ont observé des points chauds dans les derniers segments de l'électrolyseur lorsque le profil de densité de courant devient hétérogène (**Figure 2.11b**), ce qui est en relation directe avec l'assèchement de la membrane pour les faibles stœchiométries et avec une incapacité d'évacuer la chaleur (comportement contraire à celui observé par Immerz et al. [159]).

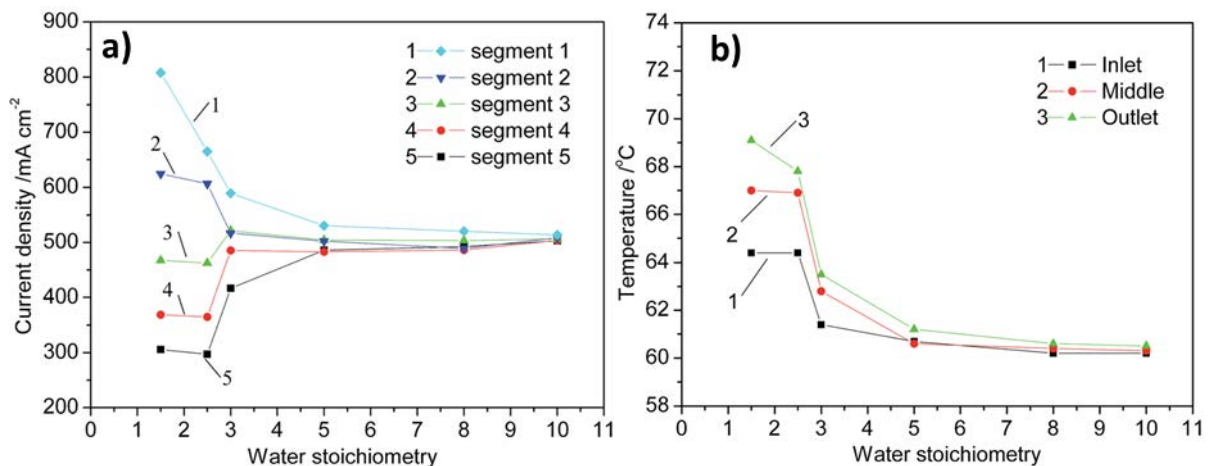


Figure 2.11. Les résultats de Sun et al. [158] montrent que lorsque la stœchiométrie est $\xi \leq 3$, a) la densité de courant est hétérogène et b) la température de la cellule augmente vers la sortie.

- **Immerz et al. :**

Immerz et al. [159]–[161] ont utilisé une mono-cellule linéaire avec une surface active de $50.4\text{cm} \times 0.45\text{cm} = 22.68 \text{ cm}^2$ fabriqué par *S++ Simulation Services*. La particularité de cette cellule est sa résolution spatiale grâce à sa cathode divisée en 252 segments de 2 mm chacun. Chaque segment est composé de deux collecteurs de courant avec un revêtement en or qui sont placés face à face pour former un canal de 1.5 mm de large et 0.5 mm de profondeur (**Figure 2.12**). Des shunts de mesure de $107.6 \text{ m}\Omega$ ont été connectés à chaque segment pour mesurer la densité de courant. La densité de courant maximale par segment est de $i_{\text{max}} = 1.2 \text{ A cm}^{-2}$. À noter que la résistance des shunts est supérieure à la résistance dans le plan de la PTL, ce qui risque d'homogénéiser toutes les mesures.

La plaque terminale anodique a été fabriquée en titane avec un canal d'écoulement plus profond que celui de la cathode, 2 mm. De plus, cette cellule compte 16 éléments Peltier de chaque côté qui permettent de contrôler la température de manière locale.

Cette cellule a été assemblée avec des PTLs en fibres de titane de chaque côté de la marque *Bekaert* avec une porosité de $\epsilon = 0.5$, un diamètre de fibres de 20 μm et une épaisseur de 1 mm. La cellule a été fermée en utilisant 19 vis et un torque de 0.5 Nm.

Il faut noter qu'à différence des autres électrolyseurs référencés dans la littérature qui sont généralement utilisés de forme verticale, celui-ci a été utilisé de forme horizontale avec l'anode en haut.

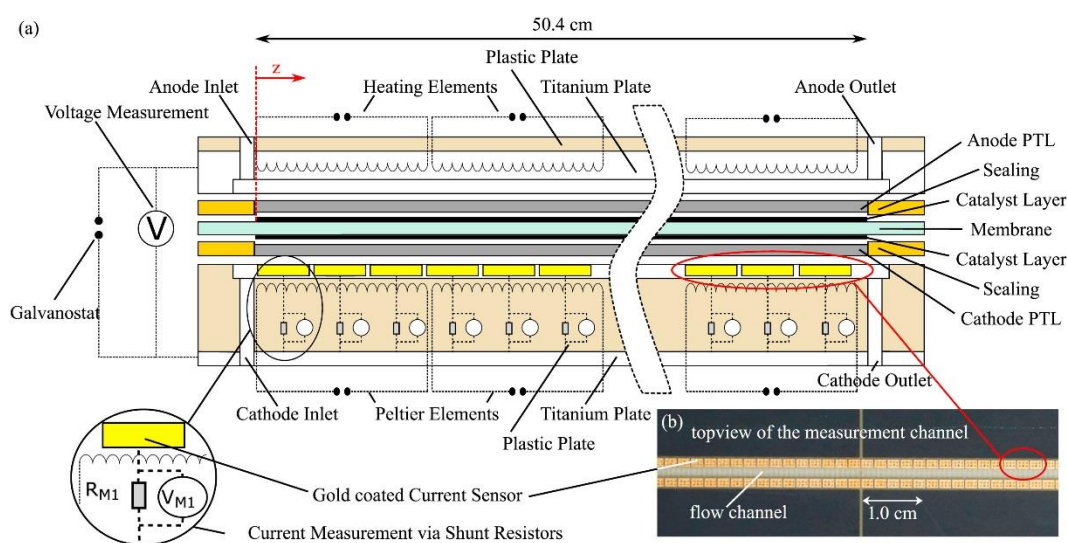


Figure 2.12. Cellule segmentée développée par Immerz et al. [159] avec 252 segments de 2 mm chacun. La cellule compte 16 éléments Peltier de chaque côté qui permettent de contrôler la température. Le recadrage noir montre une vue supérieure du canal cathodique et quelques segments.

Les auteurs ont utilisé cette cellule pour publier trois articles différents, nous les présentons ici en fonction de l'étude réalisée dans chaque article:

- **Water starvation :**

Dans leur premier article, Immerz et al. [159] ont mené une étude sur l'influence des faibles stœchiométries (*water starvation*) en envoyant de l'eau uniquement à l'anode. Ils ont testé des stœchiométries entre 30 et 5 pour une densité de courant globale de $i = 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ en trouvant une valeur critique est de $\xi^* = 5$ (**Figure 2.13a**). Les auteurs ont reporté qu'en dessous de cette valeur, la tension de la cellule augmente de 58 mV de manière instable. Parallèlement, le profil de densité de courant augmente sur les premiers 33 cm de 120% par rapport au profil de référence et diminue sur les autres 17 cm de 60%. Les auteurs ont suggéré que l'eau qui participe à la réaction dans la zone de sortie est majoritairement absorbée par la membrane dans

la zone d'entrée et puis transportée au sein de la membrane. Le comportement du profil de courant est en accord avec les résultats présentés par Sun et al. [158]

Après 30 minutes de fonctionnement avec une stœchiométrie critique, les auteurs ont augmenté la stœchiométrie de la cellule à une valeur de $\xi = 10$. Cependant, ils ont observé que les performances de la cellule ne sont pas complètement récupérées : la tension ne revient pas à la même valeur initiale (elle reste un peu plus élevée) et le profil de densité de courant conserve des hétérogénéités par rapport au profil de référence. Cela a été attribué à un changement des propriétés de la membrane à cause de l'assèchement.

Les auteurs ont observé que pour les stœchiométries $\xi > 30$, la température est homogène aux alentours de 24 °C ou légèrement croissante entre l'entrée et la sortie (**Figure 2.13b**). Pour les stœchiométries entre $7 \leq \xi \leq 30$, la température moyenne augmente aux alentours de 29 °C en même temps que le maximum de température recule lentement de la sortie vers le centre de la cellule. Lorsque la cellule fonctionne avec une stœchiométrie critique, la température moyenne continue d'augmenter surtout vers la zone d'entrée avec une valeur maximale de 31°C situé à environ 15 cm. Cela a été expliqué comme une conséquence de l'augmentation de la densité de courant dans cette zone, en plus d'une réduction de l'évacuation de chaleur due à un débit d'eau plus faible (sachant que la capacité thermique du gaz est largement inférieure).

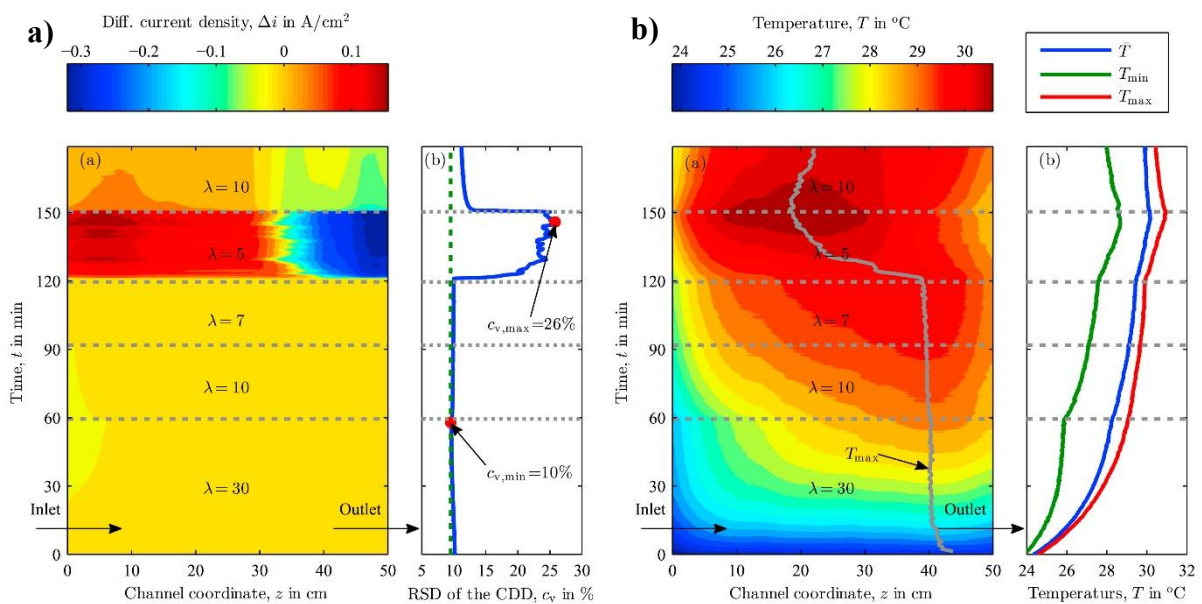


Figure 2.13. Les résultats d'Immerz et al. [159] montrent en a) la distribution de la densité de courant et en b) la température le long de cellule en fonction de la stœchiométrie. Une distribution hétérogène est obtenue pour une stœchiométrie de de $\xi^* = 5$.

- Comparaison des PTL et des AMEs :

La même cellule segmentée a été utilisée pour réaliser une étude comparative entre trois laboratoires avec des matériaux différents [160]. Cette étude a servi à comparer les performances lorsque les couches catalytiques sont déposées sur les PTLs (CCE) ou

directement sur la membrane (CCM). De plus, deux PTLs en fibres de titane ont été comparées : la première fournie par *Bekaert* avec une porosité de $\epsilon = 0.5$, un diamètre de fibres de $20 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 1 mm ; et la deuxième fournie par *Sylatech* en forme de double couche avec une porosité de $\epsilon = 0.8$, un diamètre de fibres de 20 et $40 \mu\text{m}$, et une épaisseur de 1 mm .

La cellule segmentée a permis notamment d'identifier que le profil de densité de courant le long de l'électrolyseur est plus hétérogène lorsque les couches catalytiques sont déposées sur les PTLs que lorsqu'elles sont déposées sur la membrane, avec des écarts type relatifs de 19% et 4% respectivement.

De plus, ce test, effectué en mode potentiostatique, a montré que la densité de courant obtenue avec les couches catalytiques sur les PTLs est moins élevée que celle obtenues avec les couches catalytiques sur la membrane : 0.3 A cm^2 en moyenne contre 0.72 A cm^2 pour une tension de cellule de 1.8 V . Les CCMs offrent donc de meilleures performances.

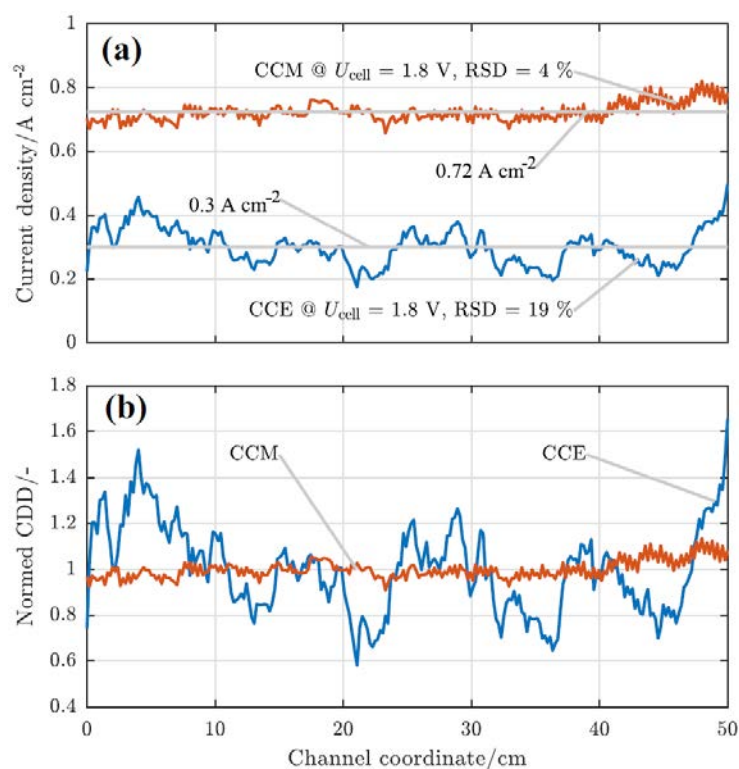


Figure 2.14. Comparaison entre catalyseurs appliqués sur les PTLs (CCE) ou directement sur la membrane (CCM). Immerz et al. [160] ont constaté que la densité de courant est plus hétérogène dans le cas des CCEs.

- Spectroscopie d'impédance locale :

La cellule a été modifiée pour la publication du troisième article [161]. La plaque terminale anodique en titane a été divisée en 7 segments isolés électriquement entre eux en utilisant des joints en PTFE. De la même manière, les PTLs anodiques et cathodiques ont été divisées en 7 segments isolés avec du ePTFE (Gore GR15) pour éviter des fuites. Comme le montre la **Figure 2.15**, les segments 2, 4 et 6 de la plaque anodique ont la même taille et coïncident avec 16

segments de la plaque cathodique à l'entrée, au centre et à la sortie de la cellule respectivement. Les auteurs ont utilisé cette division pour faire des mesures d'EIS au sein de ces trois zones. Il faut noter que les mesures n'ont pas été effectuées simultanément mais l'une après l'autre. Un AME fourni par Ion Power constitué d'une membrane Nafion 117 et de catalyseurs à base IrO_x et Pt/C a été utilisé.

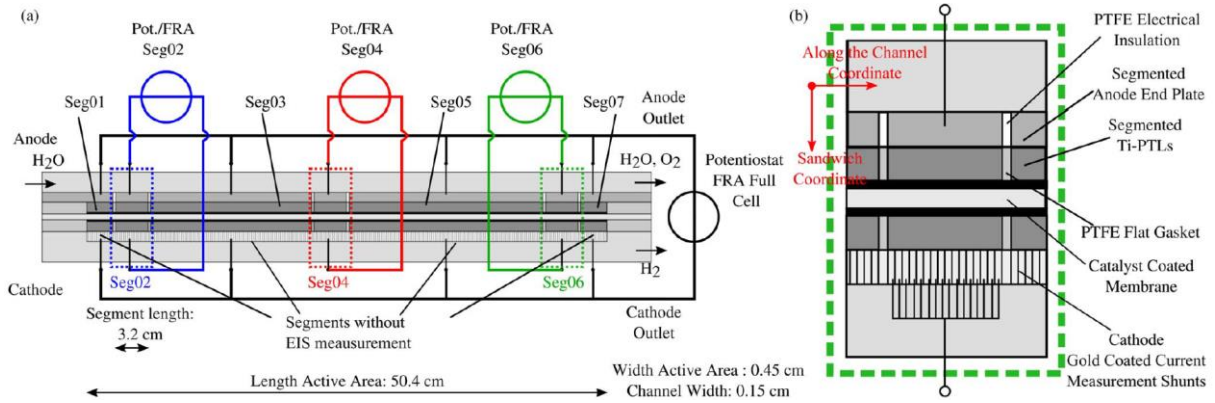


Figure 2.15. Modification de la cellule conçue par Immerz et al. [161] et présentée dans la figure Figure 2.12. En plus de la cathode segmentée, la cellule a été divisée en 7 segments. Les segments 2, 4 et 6 ont servi à faire des mesures d'EIS

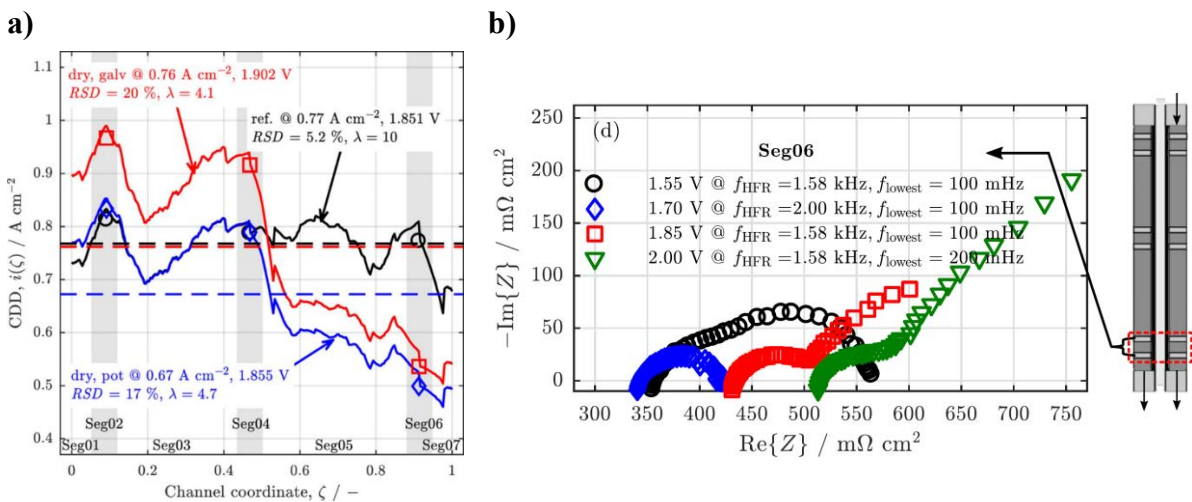


Figure 2.16. Résultats d'Immerz et al. [161] a) Comparaison des profils de densité de courant en mode galvanostatique et en mode potentiostatique pour deux débits imposés : $44 \text{ mg min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ et $18 \text{ mg min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, la densité de courant diminue vers la sortie pour les deux cas. b) Spectre vers la sortie de la cellule (segment 6) lorsque la tension augmente pour débit fixe de $18 \text{ mg min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (c'est-à-dire que la stœchiométrie diminue). Augmentation de la HFR à cause pour les faibles stœchiométries.

Les auteurs ont réalisé des tests en mode galvanostatique ($0 - 1.4 \text{ A cm}^{-2}$) et en mode potentiostatique ($1.4 - 2.1 \text{ V}$) pour deux débits imposés: $44 \text{ mg min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ et $18 \text{ mg min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Par conséquent, la stœchiométrie de l'anode a changé en fonction de la tension et du courant imposés. Pour les stœchiométries critiques ($\xi \leq 5$), ils ont trouvé que la densité de courant

diminue sur les segments de la deuxième moitié de la cellule avec les deux modes de fonctionnement (**Figure 2.16a**). De plus, la tension de cellule augmente ainsi que la densité de courant sur les premiers segments pour compenser en mode galvanostatique. En mode potentiostatique, c'est la densité de courant globale qui diminue pour compenser. Ce comportement a été expliqué comme une conséquence de l'assèchement des couches catalytiques et de la membrane dû au manque d'eau.

En utilisant les mesures locales d'EIS, les auteurs ont constaté une augmentation de la résistance ohmique de la cellule (d'environ $160 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) et une augmentation de la résistance protonique du ionomère présent dans la couche catalytique (cela a été associé à l'apparition d'un deuxième semi-arc sur les spectres, **Figure 2.16b**). Ces augmentations ont été accentuées vers la fin de la cellule.

Les auteurs ont suggéré qu'une stœchiométrie $\xi \geq 10$ est optimale pour le fonctionnement des électrolyseurs sans affecter les performances. Une diminution du débit permettrait de réduire la consommation d'énergie et de réduire la taille des purificateurs d'eau.

- **Onda et al.**

Onda et al. [162] ont fabriqué une mono cellule avec une plaque terminale en polycarbonate dans laquelle ils ont incrusté 8 segments dans le sens d'écoulement de l'eau (**Figure 2.17**). Les auteurs ont utilisé un AME Nafion 117 avec une surface de $3.15 \text{ cm} \times 3.15 \text{ cm} \approx 10 \text{ cm}^2$. Les auteurs ont décidé de segmenter également la PTL de ce côté pour éviter la conduction dans le plan. Il a été précisé que la couche catalytique n'a pas été segmentée parce que la résistance dans le plan était assez élevée, environ $40 \text{ m}\Omega$. Une PTL en titane a été utilisée pour l'anode et une autre en acier inoxydable pour la cathode.

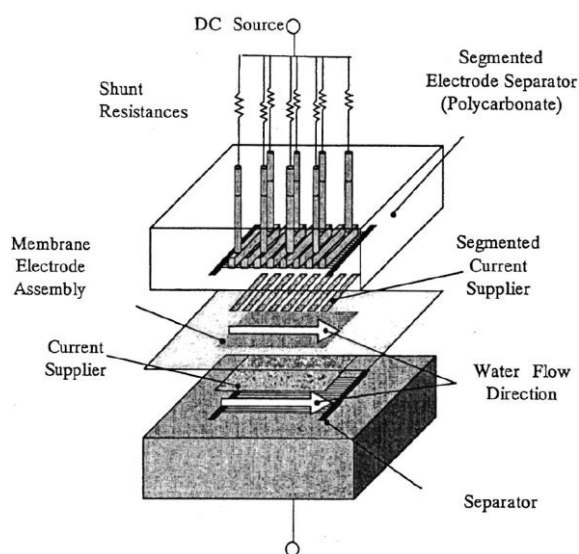


Figure 2.17. Cellule conçue par Onda et al. [162]. La cellule a 8 segments dans la direction de l'écoulement.

Les auteurs ont fait une étude de sensibilité à la stœchiométrie en utilisant des coefficients entre $10 \leq \xi \leq 165$. Les auteurs ont trouvé que le profil de densité de courant est stable pour les hautes stœchiométries. En revanche, pour les faibles stœchiométries, les auteurs ont constaté que la densité de courant diminue vers la sortie de la cellule et augmente vers l'entrée lorsque le courant global est imposé (**Figure 2.18**). Ces résultats sont en accord avec le comportement observé par Sun et al. [158] et par Immerz *et al* [159]. Les auteurs ont suggéré qu'une stœchiométrie supérieure à $\xi \geq 11.9$ doit être maintenue afin d'éviter les hétérogénéités. Il faut noter que cette valeur est légèrement supérieure à celles proposées par les autres études référencées ci-dessus.

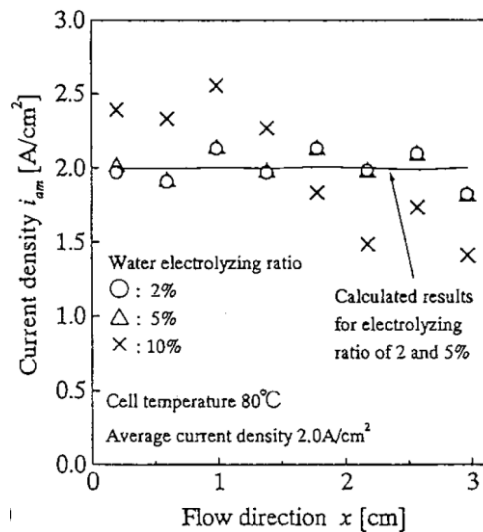


Figure 2.18 Résultats expérimentaux et du modèle développé par Onda et al. [162]. La densité de courant diminue vers la sortie et augmente vers l'entrée pour une stœchiométrie de $\xi = 10$. Pour les stœchiométries de $\xi = 50$ et $\xi = 20$ le profil reste stable.

- **Bessarabov et al. – van der Merwe et al.**

Bessarabov et al. [163], [164] ainsi que van der Merwe et al. [164] ont utilisé une cellule d'électrolyse qui compte 49 segments et une surface active de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} = 25 \text{ cm}^2$. La cellule a été assemblée en utilisant un AME avec 1 mg cm^{-2} d'IrO₂ à l'anode et 0.3 mg cm^{-2} de Pt à la cathode. Une PTL en titane a été utilisée à l'anode et une autre en carbone à la cathode. Les canaux d'écoulement de la cellule sont de forme serpentine.

Les deux articles mentionnés se sont focalisés sur la comparaison des techniques de mesure de la bibliographie. Les auteurs ont utilisé la cellule segmentée pour observer la distribution de courant en fonction de la valeur de consigne imposée et pour faire des mesures locales de température (**Figure 2.19**). Cependant, peu de détails ont été apportés sur leurs techniques de mesures locales.

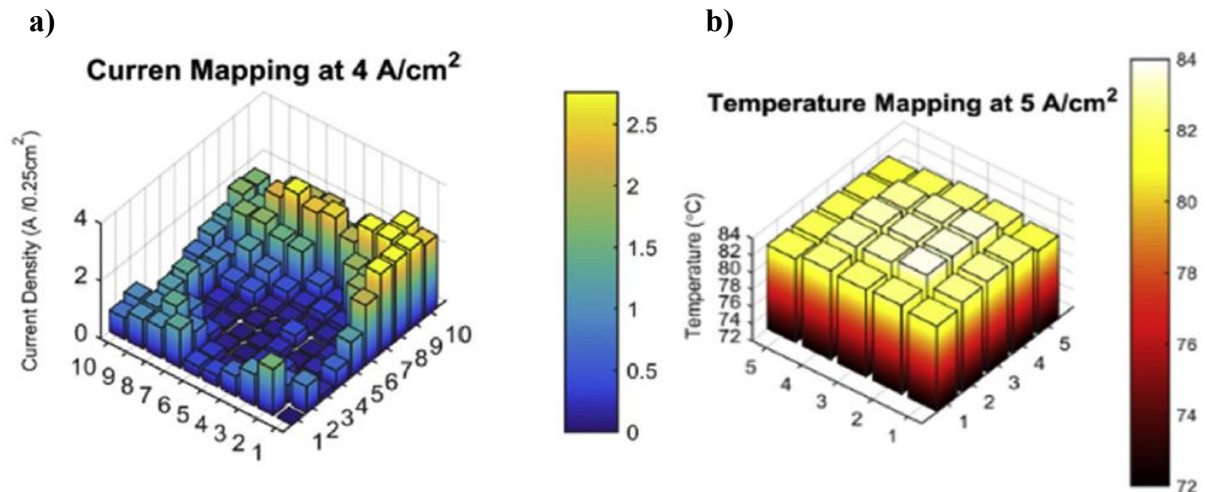


Figure 2.19. a) mesures de densité de courant et b) mesures de température locale réalisées par Bessarabov *et al.* [163] avec une cellule de 25 cm².

- **Verdin *et al.***

Verdin *et al.* [165], [166] ont conçu une mono-cellule circulaire avec une surface active de 250 cm². Les auteurs ont fait des mesures de densité de courant et de température en utilisant un circuit imprimé commercial conçu pour être intégré dans un stack et fabriqué par S++ (carte PCB). Cette carte a un revêtement en or segmenté et compte avec des shunts de mesure incorporés. À la différence de la cellule circulaire d'Onda *et al.* [162], où les segments ont été disposés de forme linéaire, la cellule de Verdin *et al.* possède 64 segments de 3.89 cm² disposés de forme radiale (**Figure 2.20a**).

Verdin *et al.* ont utilisé cette cellule pour faire une corrélation entre la distribution de compression mécanique et de densité de courant. Dans un premier moment, ils ont créé une zone de concentration de pression (au centre de la géométrie) en ajoutant une cale entre la plaque terminale et la plaque collectrice de courant. La **Figure 2.21** montre la distribution de pression et de densité de courant obtenues. La pression a été estimée en utilisant un film Prescale (*Fujifilm*®) qui a été digitalisé. Les auteurs ont conclu que cette surcompression localisée renforce le contact électrique entre les PTLs et l'AME, ce qui se traduit par une densité de courant plus élevée dans cette zone.

Les auteurs ont expliqué que le circuit imprimé S++ n'est pas utilisable directement au contact de l'AME car ne possède pas de canaux d'écoulement. C'est pourquoi ils l'ont placé entre deux plaques en graphite de 4 mm segmentées selon le motif de la carte. La première, avec des canaux rectilignes, a été placée au contact de l'AME; et la seconde, qui prétend simuler une cellule adjacente, a été placée en aval du circuit imprimé au contact du collecteur de courant et de la plaque terminale (**Figure 2.20b**). Les auteurs ont expliqué que cette disposition permet d'assurer le passage perpendiculaire des lignes de courant au plan de l'assemblage avant qu'elles ne se recombinent dans le plan de la plaque collectrice de courant. Il faut noter que des

PTLs en fibres de carbone (Freudenberg H23C2) ont été placées entre les composants de la cathode pour assurer le contact électrique et pour donner une souplesse à la compression.

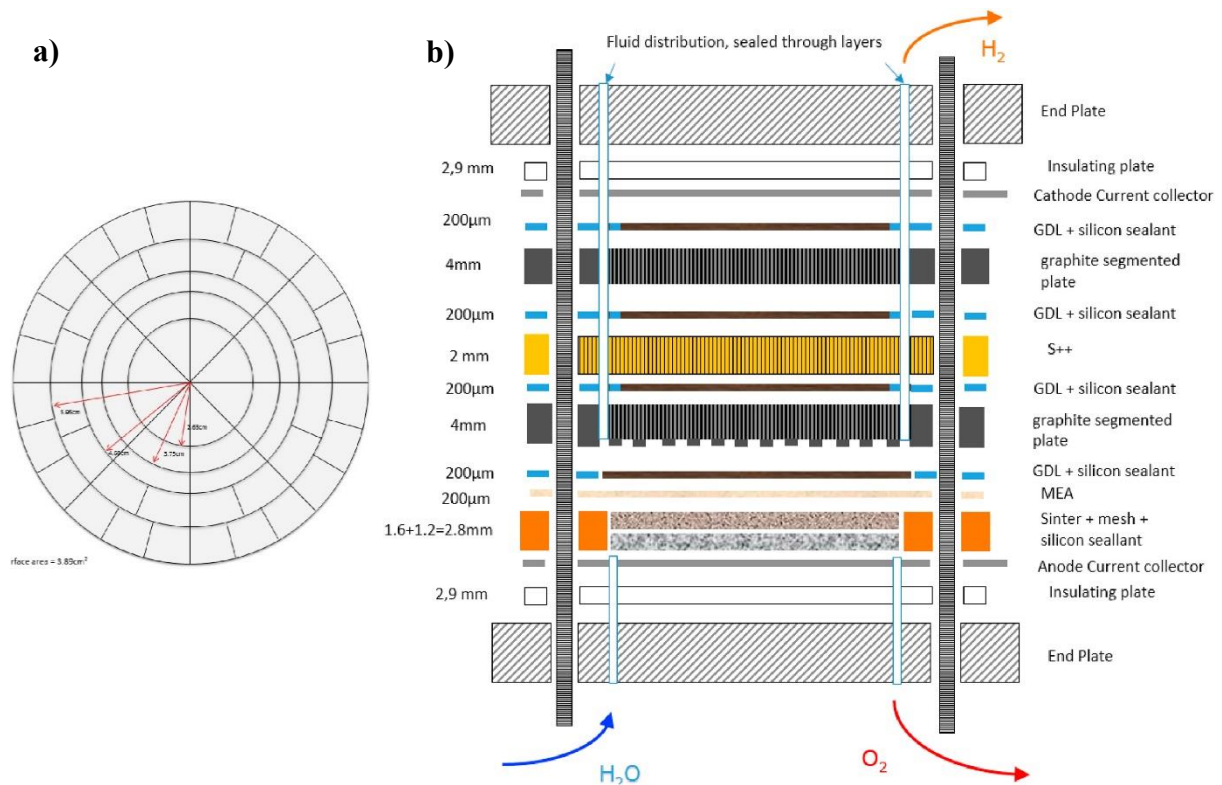


Figure 2.20. a) schéma de la segmentation du circuit imprimé S++ et b) Composants de l'assemblage utilisé par Verdin *et al.* [165].

Une particularité de cette cellule est l'utilisation des plaques terminales sans canaux d'écoulement (plaque en inox). C'est pourquoi les auteurs ont utilisé à l'anode une grille et une PTL (particules frittées) avec une épaisseur de 1.6 mm et 1.2 mm respectivement. Ainsi, la grille remplace les canaux et permet l'écoulement du mélange eau/gaz. Deux plaques collectrices de courant en titane massif de 2 mm d'épaisseur avec deux pattes sortant de la cellule ont été utilisées (celle de l'anode est en contact de la grille). La cellule a été serrée avec 12 vis et une pression de de 1.8 MPa en utilisant une presse hydraulique.

Les auteurs ont utilisé leurs propres AMEs fabriqués avec du Nafion 117, IrO₂ (1 mg cm⁻²) à l'anode, et Pt/C 46% Tanaka à la cathode.

Dans un second temps, Verdin *et al.* se sont intéressés à la distribution de courant avec une compression homogène. Ils ont observé que la densité de courant était plus faible dans la zone périphérique de la cellule, c'est pourquoi ils ont rajouté un anneau de PTFE de 50 μm d'épaisseur pour comprimer d'avantage cette zone. Les auteurs ont observé que la densité de courant augmentait légèrement mais elle continuait à être plus faible que dans la zone centrale. D'après ces résultats ils ont conclu : i) une pression homogène n'amène pas nécessairement à une distribution homogène de courant et ii) la faible densité de courant de la périphérie a été attribuée à un possible problème de distribution de l'eau.

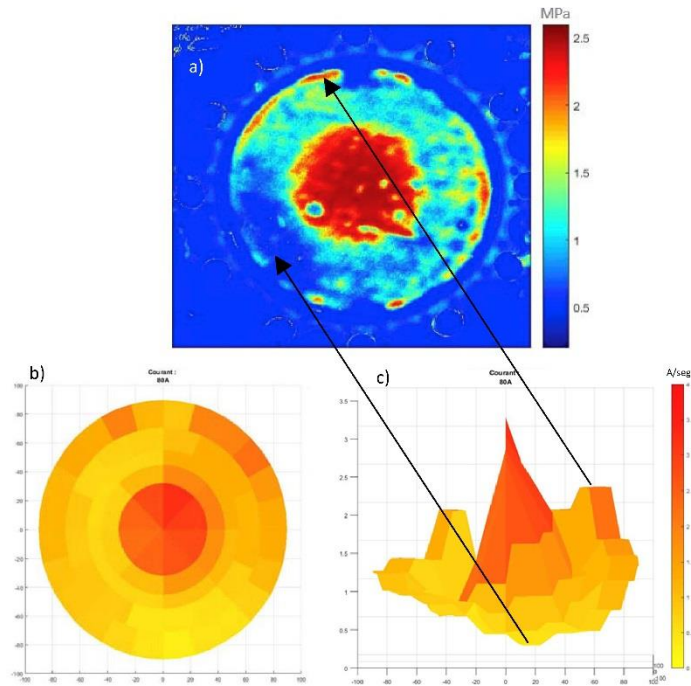


Figure 2.21. a) distribution de la pression lorsqu'une cale est posée au centre b) et c) distribution de densité de courant (Verdin et al. [165]).

Des résultats de distribution de température et de vieillissement accéléré peuvent être consultés dans la thèse de Baptiste Verdin « *Étude d'électrodes grande surface d'électrolyseurs PEM : inhomogénéités de fonctionnement et intégration de catalyseurs innovants* » [166].

Pour conclure sur l'étude de l'art des électrolyseurs PEM segmentés, nous pouvons constater que très peu d'études ont été publiées en utilisant cette approche. La plupart d'entre eux se sont concentrées sur les problèmes de *water starvation* en trouvant des stoechiométries critiques similaires. Nous pouvons remarquer aussi que les techniques de segmentation et de mesure sont très variées. Certains auteurs ont choisi de segmenter l'anode, d'autres la cathode, en découpant la plaque terminale et/ou la couche catalytique. Le **Tableau 2.1** présente un résumé des informations importantes de toutes les études rapportées précédemment. Dans la section suivante nous présentons la cellule segmentée conçue au LEMTA.

Auteurs	Forme	Surface	Segments	Étude	Stoecho.	i [A cm ⁻²]	T [°C]	Pressio n	Serrage	PTL	AME
Dedigama et al. [157]	Linéaire	0.6x8.5=cm Utile : 0.3 x 8.5 = 2.55 cm ²	8 (6 seg : 0.72 cm ² et 2 seg : 0.54 cm ²)	<i>water starvation</i>	1, 3 et 5 ml min ⁻¹	0.05 à 0.45 A cm ⁻²	Ambiant e	Atm	1.2 Nm	A : Sans PTL C : Carbone(Toray, TGP_H_120)	Pt-Ru / Nafion 117 / Pt-Ru (3 mg cm ⁻² A et C)
Sun et al. [158]	Circulaire	Cathode: 160 cm ² Anode : 49.5 cm ²	11 (4.5 cm ²) regroupés en 5	<i>water starvation</i>	1.5 à 10 (ξ* = 3)	0.5 A cm ⁻²	60°C	Atm	-	A : Titane fritté + couche Pt C : Carbone Toray	Pt-C / Nafion 115 / Ir black (Johnson matthey)
Immerz et al. : 1 ^{er} : [159] 2 ^{ème} : [160] 3 ^{ème} : [161]	Linéaire	50.4x0.45 = 22.68 cm ²	252 (0.45x0.2= 0.09 cm ²)	<i>Water starvation (de l'eau qu'à l'anode)</i>	5 à 30 (ξ* = 5)	0.8 A cm ⁻²	24°C	Atm	0.5 Nm	A/C : Bekaert Fibres de titane (ε=50%,e _{PTL} =1mm, φ _f =20 μm)	Pt-C / Nafion 117 / IrO ₂
	Position Horizontale		252 regroupés en 7 zones	<i>Comparaiso n des PTLs, CCM et CCE</i>	45 ml min ⁻¹ (2 ml min ⁻¹ cm ⁻²)	0 à 1 A cm ⁻² @ 1.8 V: 0.3 et 0.72 A cm ⁻²	60°C	Atm	0.5 Nm	A/C : Sylatech Fibres de titane (ε=80%,e=1mm, φ _f =25 et 40 μm)	Pt-C / Nafion 117 / Ir(IV) oxyde
					<i>Water starvation (de l'eau qu'à l'anode)</i>	4 à 11 (débits : 0.1 à 30 g min ⁻¹)	0 à 1.5 A cm ⁻²	60°C	Atm	0.5 Nm	A/C : Bekaert Fibres de titane (ε=50%, e _{PTL} =1mm, φ _f =25 et 40 μm) Ref : 2GDL40-1
Onda et al. [162]	Carrée	3.15x3.15 ≈ 10 cm ²	8 en ligne	<i>Water starvation</i>	10 à 165	0 à 2 A cm ⁻²	40°C – 80 °C	Atm	1 MPa	A : Titane C : Inox	Pt-Ir/ Nafion 117 /Pr-Ir
Bessarabov et al. [163] - Van der Merwe et al. [164]	Carrée	5x5 = 25cm ²	49	---	---	---	---	---	---	---	Pt-C (0.3 mg cm ⁻²) / Nafion 117 / IrO ₂ (1 mg cm ⁻²)
Verdin et al. [165], [166]	Circulaire	250 cm ²	64 (3.89 cm ²)	<i>Corrélation pression et profil courant</i>	2 L min ⁻¹	0 à 0.8 A cm ⁻²	80°C	Atm	1.8 MPa	A/C : PTL carbone	Pt-C (0.5 mg cm ⁻²) / Nafion 117 / IrO ₂ (1 mg cm ⁻²)

Tableau 2.1. Revue des électrolyseurs segmentés trouvés dans la littérature. A: Anode, C: Cathode, CCM: Catalyst Coated Membrane, CCE: Catalyst Coated Electrode, ε: porosité, e_{PTL}: épaisseur, φ_f: diamètre des fibres, ξ*: stœchiométrie critique

2.3 Dispositif expérimental

Une mono cellule d'électrolyse segmentée a été conçue au LEMTA afin de faire une caractérisation complète des hétérogénéités de fonctionnement au sein des différentes études décrites dans ce manuscrit. De plus, un banc expérimental avec tous les dispositifs de pilotage et de mesure a été mis en place. Dans cette partie, nous décrivons en détail la cellule segmentée puis le banc.

2.3.1 Cellule segmentée

La plaque terminale anodique de la cellule est faite en titane (**Figure 2.22** - droite), matériau qui peut résister aux forts potentiels de l'anode. Cette plaque compte 4 canaux parallèles qui forment une zone d'écoulement de $30\text{ cm} \times 1\text{ cm} = 30\text{ cm}^2$ pour alimenter en eau l'électrode. Ces canaux ont une section de passage de $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ et sont espacés de 1 mm .

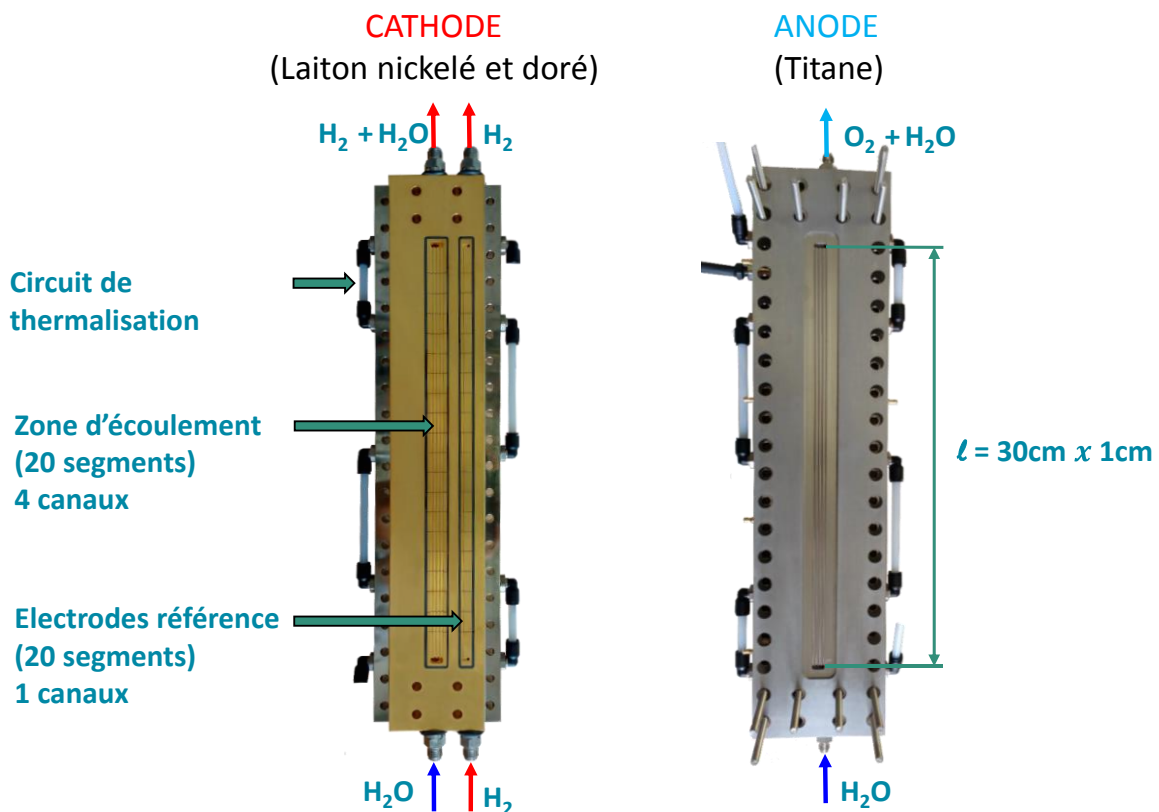


Figure 2.22. Mono cellule d'électrolyse conçue au LEMTA. À gauche la cathode segmentée et à droite l'anode.

La plaque terminale de la cathode (**Figure 2.22** - gauche) est faite en acier inoxydable 316L avec un traitement de surface (Nickel de Wood $1\text{ }\mu\text{m}$ plus une couche d'or de $1.5\text{ }\mu\text{m}$) pour améliorer la conductivité électrique entre la plaque et la GDL. La zone d'écoulement est

composée de 5 canaux parallèles espacés de 1 mm avec une section de passage. 1 mm x 0.7 mm. Cette zone d'écoulement est divisée en 20 segments isolés électriquement par une résine époxy. Ainsi, il est possible de mesurer la densité de courant de chaque segment, soit pour une surface de 1.5 cm².

Parallèlement aux canaux d'alimentation cathodique, 20 électrodes de référence isolées sont alimentées par un canal (section 1 mm x 0.5 mm) en hydrogène. Grâce à cette électrode nous pouvons déduire le potentiel local de l'anode et la cathode. Plus de détails sur le principe de mesure et la composition de cette électrode ont été donnés dans la section 2.1.4.

Chaque plaque terminale (anode et cathode) est disposée sur une plaque en aluminium dural avec un revêtement de nickel. Ces plaques sont isolées électriquement des plaques terminales par une couche en Viton® de 0.5 mm d'épaisseur, et servent au serrage de la cellule à l'aide de 28 vis auxquelles nous appliquons un couple de 5 Nm. Ces plaques sont également appelées plaques de « thermalisation » car elles sont traversées par un circuit hydraulique par lequel circule de l'eau provenant d'un bain thermostaté (*Julabo F32*). L'électrolyse est un procédé électrochimique endothermique, c'est-à-dire qu'il faut apporter de la chaleur pour générer la réaction. Dans un stack, cette chaleur est apportée par les pertes irréversibles, mais dans le cas d'une mono cellule ces pertes sont inférieures au flux échangé avec l'extérieur. Il faut donc chauffer la cellule avec un système auxiliaire pour maintenir sa température. De plus, il est important de contrôler précisément la température de la cellule puisque ce paramètre a une forte influence sur le rendement électrique de l'électrolyseur.

Ainsi, la température du bain thermostaté est contrôlée grâce à une sonde de Pt100 installée dans la plaque anodique. Les études présentées dans ce manuscrit ont été réalisées entre 50 °C et 85 °C.

La plupart des études ont été réalisées en utilisant un seul bain, à exception de l'étude présentée dans le **Chapitre 6** pour laquelle une différence de température (entrée/sortie) a été imposée. Dans ce cas, l'utilisation du premier bain s'est limitée à l'entrée de la cellule et un deuxième bain et une deuxième sonde Pt100 ont été installés en sortie. Ainsi, les températures de l'entrée et de la sortie de la cellule ont été contrôlées de manière indépendante.

2.3.1.1 Assemblage membrane électrode (AME) - Porous Transport Layers (PTLs)

Des AMEs provenant du fabricant Greenerity® (référence E300) ont été utilisés au cours de ce travail. Chaque AME a une surface active de 30 cm x 1 cm et une épaisseur de 150 µm (ce qui nous laisse supposer que la membrane est du Nafion 117). La membrane a des dimensions de 41.6 x 6.8 cm², elle ne dispose pas de renfort externe pour permettre l'utilisation de l'électrode référence à l'hydrogène (RHE) et elle n'a pas de recombineur intégré.

Bien que la composition et le chargement exact des couches catalytiques reste confidentiels, des tests *in situ* et des observations au microscope ont été réalisés dans le **Chapitre 6** pour comprendre les mécanismes de vieillissement.

Concernant les PTLs (*Porous Transport Layer*), des plaques poreuses fabriquées à partir de particules irrégulières frittées de titane ont été utilisés du côté anodique. Les plaques ont été achetées au fournisseur *Changsheng Titanium Co.,Ltd*. Ces PTLs ont une épaisseur de 1 ± 0.5 mm, des diamètres des pores de 3 μm , 10 μm , 35 μm , et 60 μm ; ainsi que des porosités entre 26% et 37%. Une caractérisation plus détaillée est présentée dans le **Chapitre 4**.

Ces PTL ont été achetées en format des grandes plaques qui ont été découpées à la cisaille (10 mm x 318 mm) puis poncées pour éviter tous copeaux ou bavures responsables d'un perçage de l'AME. Avant son utilisation, chaque PTL a été plongée dans l'éthanol, nettoyée aux ultrasons au moins 2 heures, et ensuite rincée avec de l'eau déionisée.

Du côté cathodique, une PTL en carbone a été utilisée (À noter que ce type de PTL est aussi appelée GDL - *Gas Diffusion Layer*, surtout dans le domaine des piles à combustible). Les GDLs utilisées sont de type 10BB avec MPL (*Microporous Layer*) de 420 μm d'épaisseur fabriquées par *SGL Carbone*.

Une deuxième GDL de type 34BA sans MPL et d'une épaisseur de 280 μm a été rajoutée pour la réalisation des certaines études du **Chapitre 6** afin d'augmenter le niveau de compression de la cellule et d'ainsi diminuer la résistance électrique de contact entre les composants.

2.3.2 Banc expérimental

La **Figure 2.23** présente le banc expérimental qui a été mis en place autour de la cellule d'électrolyse décrite ci-dessus. La cellule est placée verticalement et elle est alimentée du bas vers le haut avec 4 circuits indépendants : le circuit d'eau de l'anode, le circuit de la cathode, le circuit d'hydrogène humidifié de l'électrode de référence et le circuit chauffant du bain thermostaté.

- **Le circuit d'eau de l'anode** : le premier élément du circuit est le **séparateur** de phase qui se trouve à la sortie de la cellule et qui permet de séparer l'oxygène de l'eau liquide. L'oxygène circule vers le haut où un **régulateur de pression** et une **soupape de sécurité** contrôlent la pression du système. Ce banc et la cellule ont été conçus pour travailler dans une gamme de pression entre la pression atmosphérique et 6 bar relatifs.

De plus, grâce à un **capteur de niveau** à flotteur et à une **électrovanne**, le réservoir de l'anode peut se remplir automatiquement pour alimenter le circuit. Après que l'eau ait traversé le séparateur, elle est refroidie dans un **échangeur** afin de respecter la température

maximale du filtre à ions qui se trouve plus loin dans le circuit (60 °C). Ce filtre est constitué de la résine *AMBERLITE™ MB20* fabriquée par *DOW®* et elle vise à éliminer les ions présents dans l'eau qui pourraient contaminer l'AME. Cette résine est contenue dans un réservoir avec un diamètre 5 cm et une hauteur de 15.5 cm. Une mesure de la conductivité de l'eau est effectuée pour vérifier le fonctionnement du filtre (Sonde à deux électrodes, JUMO type : 202924/10), cette conductivité est généralement aux alentours de $0.07 \mu\text{S cm}^{-1}$ ($14.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

Avant de renvoyer l'eau dans la cellule un **échangeur** est utilisé pour la chauffer à la même température que l'électrolyseur. Ceci est fait pour éviter un choc thermique qui pourrait engendrer des hétérogénéités de fonctionnement le long de la cellule. Le circuit comporte aussi une **pompe à engrainages** (*mzr-7265, HNP mikrosysteme*), un filtre à particules, un **débitmètre** indicatif, un **manomètre**, et des **thermocouples** pour mesurer la température de l'eau à l'entrée et à la sortie de la cellule. La pompe à engrainages peut délivrer des faibles débits entre 0.048 et 288 ml min^{-1} .

D'autre part, nous pouvons aussi envoyer de l'azote dans le circuit pour évacuer l'oxygène et ensuite faire des mesures de perméabilité de la membrane et de voltampérométrie cyclique.

- **Le circuit d'eau de la cathode** : ce circuit fonctionne de manière similaire à celui de l'anode et comporte les mêmes éléments à l'exception de l'absence de la sonde de conductivité. Toutefois, il convient de préciser que cette sonde a été placée à la sortie de la cellule (du côté cathodique) pour la réalisation des études de vieillissement présentées dans le **Chapitre 6**. Dans cette boucle, de l'hydrogène peut être injecté pour les mesures de perméation ou de voltampérométrie

Ce circuit reçoit de manière continue de l'eau qui passe depuis l'anode à travers la membrane par électroosmose et par diffusion lorsque l'électrolyseur fonctionne. C'est pour cela qu'une vidange automatique se fait dans le séparateur de phase grâce à un **capteur de niveau** et une **électrovanne proportionnelle** qui minimise les chutes de pression.

Étant donné que les circuits de l'anode et de la cathode fonctionnent de manière indépendante, nous pouvons imposer des conditions différentes de débit, pression et température. Par exemple, une différence de pression peut être imposée entre la cathode et l'anode ou encore le circuit d'eau de la cathode peut être arrêté pour fonctionner en condition de cathode sèche.

- Le circuit de thermalisation :** Comme expliqué dans la section précédente, le compartiment de l'anode et de la cathode sont traversés par un circuit hydraulique alimenté avec de l'eau issue d'un bain thermostaté (*Julabo F32*). Ce bain permet de contrôler la température de l'électrolyseur avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$ à l'aide d'une sonde Pt100. L'utilisation de deux bains thermostatés offre la possibilité de contrôler la température de manière indépendante et d'imposer un gradient entre l'entrée et la sortie de la cellule.
- Le circuit de l'électrode de référence :** l'hydrogène circule à travers un humidificateur avant d'être envoyé dans le circuit de l'électrode de référence. Le principe de cet humidificateur est de faire buller le gaz à travers un cylindre poreux de fritté inox dans l'eau chauffée. Des fines bulles sont créées dans l'eau de manière à maximiser la surface de contact et ainsi se charger en vapeur d'eau. Pour toutes les études la température de l'eau a été maintenue à 60°C , ce qui assure une humidité d'environ 42 % pour une cellule à 80°C .

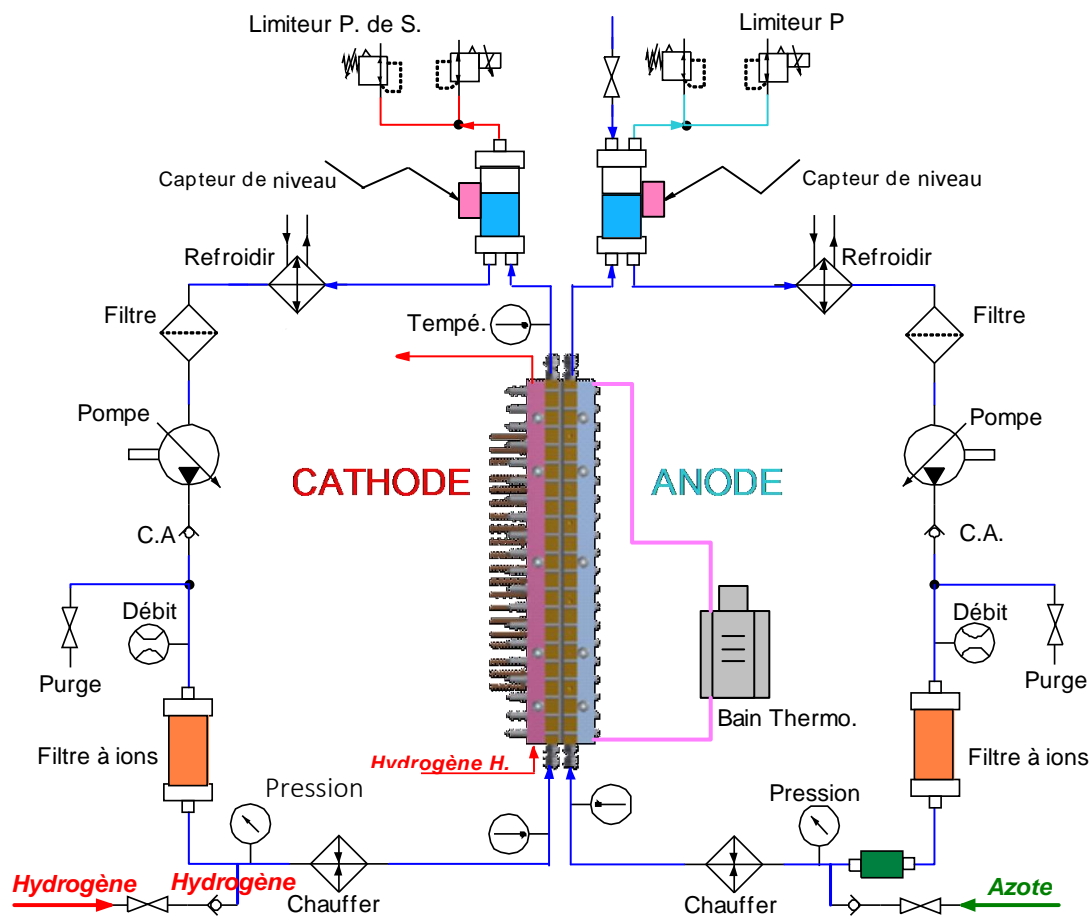


Figure 2.23. Schéma du banc expérimental mis en place au LEMTA, C.A : Clapet Anti-retour, Tempé : Température, P.: pression, S. : Sécurité

2.3.3 Acquisition des données

Pour la réalisation de ces travaux, les courants locaux ont été mesurés en utilisant la technique appelée « réseau de résistances ». Chaque segment a été connecté en série à une résistance de 5 m Ω (shunt de mesure). La densité de courant a été déduite de la chute de tension à travers cette résistance et ensuite amplifiée électroniquement d'un facteur de 133.

Une alimentation SM18-220 (*DELTA ELEKTRONIKA*) permettant d'imposer des courants jusqu'à 200 A (mode galvanostatique) a été utilisée. Ceci équivaut à une densité de courant de 6.6 A cm⁻² pour une surface de 30 cm². Cependant, pour la plupart d'études présentées dans ce manuscrit, la densité de courant a été limitée à 3.3 A cm⁻² (100 A) et le potentiel maximum à 3 V afin d'éviter des dégradations trop importantes. Cette alimentation peut également être en mode potentiostatique, notamment pour les études présentées dans le **Chapitre 6**.

Un générateur de fonctions (*Keysight Technologies 33500B*) a été connecté avec cette alimentation afin d'imposer des signaux de courant sinusoïdal pour les mesures de spectroscopie d'impédance, ainsi que des signaux de tension triangulaires pour les mesures de voltampérométrie cyclique.

Composant	Référence (fabricant)	Commentaires
Pompe à engrainages	<i>mzr-7265</i> (<i>HNP mikrosysteme</i>)	- À l'anode et à la cathode - Débit : 0.048 à 288 ml min ⁻¹ - $3 \leq \xi \leq 500 @ 1 \text{ A cm}^{-2}$
Résine à ions	<i>AMBERLITE™ MB20</i> (<i>DOW®</i>)	- À l'anode et à la cathode - Volume : 304 cm ³
Sonde de conductivité	de type : 202924/10 (<i>JUMO</i>)	- Mesure de 0,05 mS cm ⁻¹ à 1 mS cm ⁻¹
Bain thermostaté	F32 (<i>Julabo</i>)	- $\text{ambiente} \leq T \leq 90^\circ\text{C}$
Alimentation	SM18-220 (<i>DELTA ELEKTRONIKA</i>)	- Courant maximal = 200 A (6.6 A cm ⁻²) - Pilotage galvanostatique ou potentiostatique
2 boîtiers d'acquisition	<i>USB 6363</i> (<i>National Instruments</i>)	- Fréquence d'acquisition maximale de 2 kHz

Tableau 2.2. Récapitulatif des composants les plus importants du banc expérimental développé pour faire fonctionner la cellule segmentée d'électrolyse PEM.

Les données ont été enregistrées en utilisant à 2 boîtiers d'acquisition *National Instruments USB-6363* à une fréquence maximale de 2 MHz. L'acquisition a été limitée à une fréquence de 1 Hz lors des périodes de fonctionnement (courant ou tension imposées et courbe de

polarisation). Elle a été fixée à 50 Hz pour la voltampérométrie et elle a varié de 1 MHz à 80 Hz lors de l'EIS.

Le **Tableau 2.2** fait un récapitulatif des principaux composants du banc expérimental développé et ses caractéristiques.

Le pilotage du système (alimentation, vannes, débitmètres, régulateurs de pression, bain thermostaté, etc.) est effectué avec un code LabView. Celui-ci lit un fichier excel qui liste les différentes étapes de fonctionnement.

2.4 Conclusions

Grâce à l'étude de l'art présentée dans ce chapitre, nous avons constaté que peu d'électrolyseurs segmentés ont été utilisés dans la littérature. Cela nous permet de voir qu'il y a encore de nombreuses études où ces électrolyseurs peuvent être utilisés pour améliorer notre compréhension des hétérogénéités de fonctionnement.

Dans ce chapitre, nous avons aussi introduit les outils de diagnostic, telles que le tracé de la courbe de polarisation, la spectroscopie d'impédance ou encore la voltampérométrie cyclique qui nous permettront de faire nos analyses dans les chapitres suivants.

Ces techniques ont été couplées à la cellule segmentée conçue au LEMTA. Cette cellule a une surface de 30 cm² divisée en 20 segments de mesure. Chaque segment possède son propre électrode de référence qui nous permet d'en déduire les potentiels locaux. Le banc expérimental développé nous permet d'opérer la cellule à des températures qui vont jusqu'à 90°C, des pressions qui montent jusqu'à 6 bar ainsi que d'imposer des stœchiométries entre $3 \leq \xi \leq 500$ pour une densité de courant de 1 A cm⁻².

Chapitre 3

Étude des paramètres

Avant de présenter les principaux résultats de ce manuscrit, il est opportun de bien comprendre le fonctionnement d'une cellule et d'analyser l'influence de certains paramètres sur ses performances.

Dans ce chapitre, une vérification de l'influence de la pression et de la température est présentée. La perméation de l'hydrogène, l'électro-osmose et la diffusion à travers la membrane en fonction de ces paramètres sont également étudiées.

De plus, une analyse des performances en fonction de la stœchiométrie d'eau est réalisée, ce qui permet de déterminer la stœchiométrie critique en dessous de laquelle le fonctionnement de la cellule est compromis et d'observer les effets de refroidissement.

Enfin, l'évolution du potentiel des électrodes lors d'une phase d'arrêt est discutée.

3.1 Étude de paramètres

Une fois le banc expérimental mis en place, une série d'études a été réalisée afin de vérifier les effets de certains paramètres tels que la pression, la température et la stœchiométrie.

3.1.1 La pression

La pression de la cellule d'électrolyse est un paramètre qui va influencer l'électrochimie et le transport de matière. Comme expliqué dans le **Chapitre 1**, d'après l'équation de Nernst, une pression totale plus élevée entraîne une tension réversible (E_{rev}) supérieure. C'est effectivement ce qui est observé sur la **Figure 3.1** : les tensions à $i = 0$ sont croissantes avec la pression. Dans ce cas, nous avons fait varier la pression entre la pression atmosphérique et 6 bar (valeur absolue).

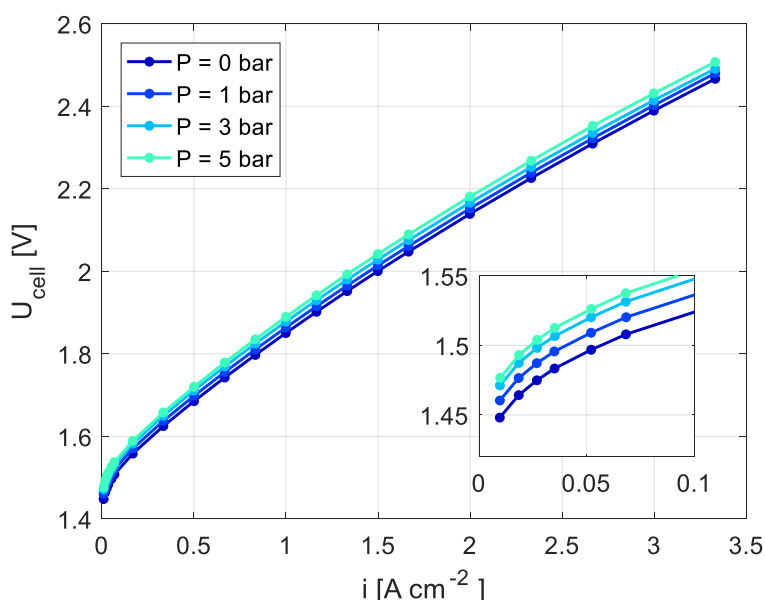


Figure 3.1. Influence de la pression sur la tension de cellule. $T = 60^\circ\text{C}$, stœchiométrie $\xi = 50$.

L'augmentation en fonction de la pression peut donc être calculée. Par exemple, pour une température de 60°C (333 K) et une pression de 6 bar absolus (équilibrée entre l'anode et la cathode), la surtension est :

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_0^{3/2}} \right) = \frac{RT}{2F} \ln(6 \times 6^{1/2}) = 38 \text{ mV} \quad (3.1)$$

Nous pouvons constater que cette augmentation théorique de 38 mV est très proche des 34 mV observés dans la **Figure 3.1**. Nous rappelons que l'équation proposée ici est valable pour des gaz parfaits et secs, tandis que les gaz produits dans l'électrolyseur sont saturés en eau. De plus, du fait de la pression capillaire, la pression dans les électrodes n'est pas rigoureusement

égale à la pression imposée dans les canaux. Toutefois, ce calcul est suffisant pour donner le bon ordre de grandeur.

Nous pouvons aussi constater que les différences de tension continuent d'exister quel que soit le point de fonctionnement de la courbe de polarisation. Cette explication est valable dans le cas où aucun problème de transport n'a lieu dans la PTL ou dans les canaux de la plaque bipolaire. Dans une PTL avec des très petits pores, la pression de fonctionnement des gaz aura une influence importante sur la courbe de polarisation, comme cela sera expliqué dans le **Chapitre 4**.

Nous pouvons également souligner des éventuels problèmes causés par la pression lors de l'utilisation d'une PTL de fibres de titane. Dans cette configuration, Lickert *et al.* [167] ont mesuré une surtension de 250 mV après avoir augmenté la pression jusqu'à 30 bar à 60 °C et à 4 A cm⁻². Cette surtension a été attribuée à une compression de la PTL dont la taille des pores a été réduite provoquant des problèmes de transport de matière.

3.1.2 Température

Toutes les grandeurs thermodynamiques considérées dans l'étude de l'électrolyse dépendent de la température. Nous observons globalement une diminution de l'énergie nécessaire à l'électrolyse avec la température : l'enthalpie ΔH et l'énergie libre de Gibbs ΔG diminuent quand la température augmente, ce qui est compensé par l'augmentation de l'entropie de réaction $T\Delta S$. C'est cette dépendance qui explique que la tension réversible et la tension thermoneutre de la cellule d'électrolyse diminuent avec la température, comme nous l'observons sur la **Figure 3.2** et dans le **Chapitre 1**.

De plus, nous observons que la tension de cellule augmente plus lentement avec la densité de courant pour une température plus élevée. Une des raisons de cette différence est la conductivité protonique de la membrane. Cette dernière dépend de la température et augmente avec elle. Aussi, la conductivité protonique dépend de la teneur en eau de la membrane, qui elle-même augmente avec la température. On comprend que la membrane exerce une plus faible résistance au passage des protons quand la température est plus élevée, diminuant la tension de cellule pour une même densité de courant. Une estimation de la conductivité protonique et de la température de la membrane sera expliquée en détail dans le **Chapitre 5**. Les cinétiques de réaction aux électrodes sont également favorisées par une température élevée.

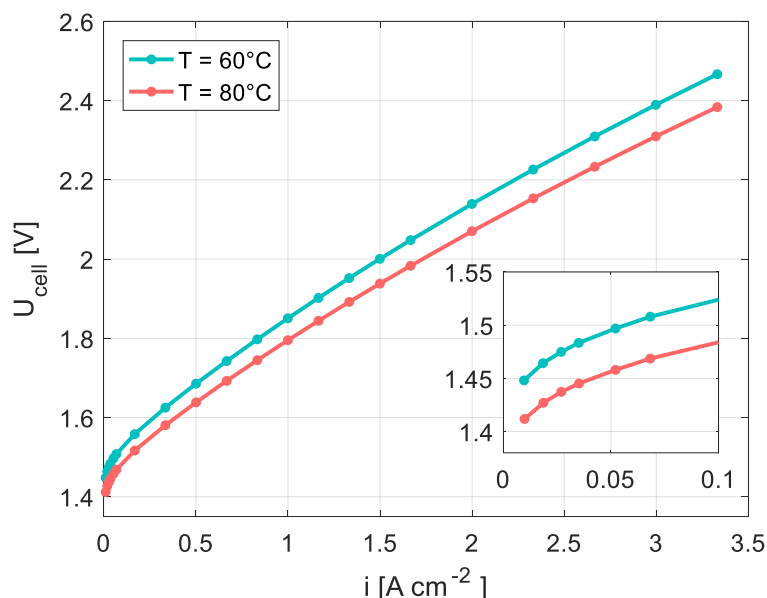


Figure 3.2. Influence de la température sur la tension de cellule. $P = 1$ bar (atmosphérique), stœchiométrie $\xi = 50$.

3.1.3 Perméation d'hydrogène

L'un des avantages offerts par les électrolyseurs PEM par rapport aux électrolyseurs alcalins est une meilleure séparation des gaz produits. Toutefois, dans les électrolyseurs PEM, il y a aussi de la perméation d'hydrogène de la cathode vers l'anode.

Cette perméation a été largement étudiée dans la littérature. Nous pourrions citer Klose *et al.* [168], Bensmann *et al.* [169] ou encore Bessarabov *et al.* [170]

La perméabilité de la membrane est un paramètre qui permet d'évaluer son état. En conséquence, le suivi dans le temps de ce paramètre peut donner des informations sur les mécanismes de vieillissement.

En utilisant le montage présenté ici, nous pouvons évaluer ce paramètre en mesurant le courant de perméation généré suite au passage d'hydrogène depuis la cathode vers l'anode. Pour ce faire, nous alimentons la cathode en hydrogène et l'anode en azote pendant 20 minutes pour évacuer tout l'oxygène présent. Le débit est de $20\ NL\ h^{-1}$ dans les deux cas. Ensuite, un potentiel de $0.6\ V$ est imposé sous lequel les molécules d'hydrogène vont passer à travers la membrane. Une fois que les molécules arrivent à l'anode, elles s'oxydent en produisant un « courant de perméation » (i_{perm}). Ce courant est donc proportionnel au nombre de molécules traversant la membrane. Une augmentation dans le temps du courant de perméation indique la présence de dégradations de la membrane.

Le courant de perméation a été caractérisé en fonction de la pression et de la température pour les AMEs utilisés au cours de cette thèse (**Figure 3.3**). Nous pouvons voir que i_{perm}

augmente avec la pression et avec la température. Par exemple à 60 °C, i_{perm} est multiplié par 3.4 lorsque la pression augmente de la pression atmosphérique à 5 bar, en passant de 0.5 mA cm⁻² à 1.7 mA cm⁻². Cette augmentation avec la pression est encore plus importante lorsque la température augmente. Par exemple à 80 °C, i_{perm} est multiplié par 3.7. Le courant de perméation mesuré le plus élevé est de 1.7 mA cm⁻², ce qui correspond à un débit très fiable de 1.2 mmol s⁻¹ m⁻². Ceci est en accord avec les résultats présentés par Trinke *et al.* [171]. Le courant de perméation est proportionnel au gradient de concentration entre l'anode et la cathode et au coefficient de diffusion de l'hydrogène moléculaire dans la membrane qui augmente avec la température.

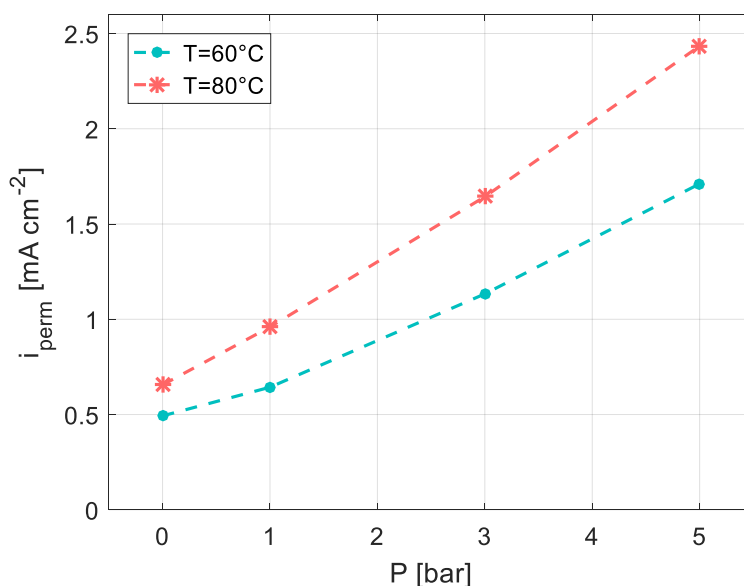


Figure 3.3. Courant de perméation en fonction de la pression et de la température.
Cathode : H₂, Anode : N₂. Tension : 0.6 V

En utilisant la cellule segmentée, les courants de perméation locaux ont été mesurés également (**Figure 3.4**). Nous pouvons voir que i_{perm} n'est pas nécessairement homogène le long de la cellule. Une variation qui va jusqu'à 20% est observée entre l'entrée et la sortie. Cela peut être dû à des défauts locaux de la membrane. Néanmoins, le profil de courant augmente dans la même proportion lorsque la température passe de 60 °C à 80 °C.

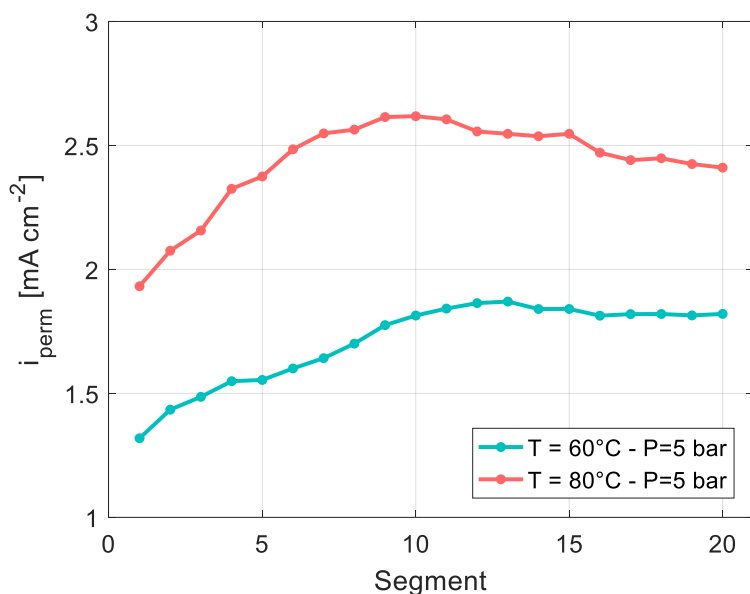


Figure 3.4. Courant de perméation local en fonction de la température. Cathode : H_2 , Anode : N_2 . Tension : 0.6 V

3.1.4 Coefficient de stœchiométrie

Le coefficient de stœchiométrie (ξ) indique le rapport entre le débit d'eau imposé aux entrées anodique et cathodique et le débit théorique consommé par la réaction d'électrolyse ($\xi = \xi_{anode} = \xi_{cathode}$).

La stœchiométrie peut avoir deux impacts différents sur le fonctionnement de la cellule d'électrolyse selon si elle est élevée ou faible.

Stœchiométrie élevée :

Lorsque la stœchiométrie est élevée, elle a un effet de régulation de température. En effet, l'eau qui parcourt les canaux d'alimentation joue un rôle de fluide refroidissant, maintenant la cellule à des températures raisonnables afin de ne pas dégrader les matériaux. Cette fonction de la stœchiométrie apparaît évidemment pour des valeurs largement supérieures à 1.

Comme nous pouvons l'observer sur la **Figure 3.5**, lorsque la stœchiométrie augmente pour des densités de courants supérieures à $> 2.5 \text{ A cm}^{-2}$, la tension de la cellule augmente elle aussi. Par exemple, pour une densité de courant de courant de 3.3 A cm^{-2} , la tension de la cellule augmente de 40 mV si la stœchiométrie passe de $\xi = 15$ à $\xi = 200$.

En effet, lorsque la stœchiométrie devient très importante, la température de la cellule, notamment au niveau des électrodes et de la membrane, est plus faible du fait de l'amélioration des échanges thermiques. Comme nous l'avons montré précédemment, une température plus faible conduit à des performances plus faibles également.

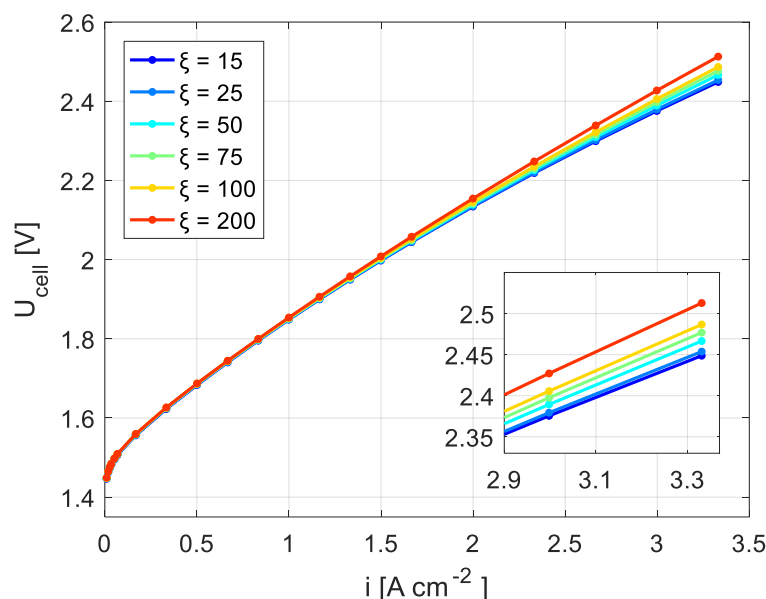


Figure 3.5. Influence des fortes stœchiométries sur la tension de cellule. $P = 1\ bar$, $T = 60\ ^\circ C$.

Malgré tout, l'effet de la stœchiométrie sur le fonctionnement de la cellule est limité, c'est pourquoi une valeur standard de $\xi = 50$ a été choisie pour la réalisation des études présentées dans ce manuscrit.

Dans le cadre industriel où les cellules d'électrolyse sont assemblées en stack, la production de chaleur est évacuée uniquement par la circulation de l'eau d'alimentation à l'anode et éventuellement à la cathode. C'est pourquoi les stœchiométries utilisées sont élevées et généralement choisies en fonction du gradient de température désiré entre l'entrée et la sortie.

Stœchiométrie faible :

Lorsque la stœchiométrie est faible, c'est-à-dire lorsque le débit d'eau fourni à la cellule est à peine plus élevé que celui qu'elle consomme, des phénomènes de *water starvation* peuvent apparaître. L'eau nécessaire à la réaction d'électrolyse n'est pas suffisamment disponible, augmentant ainsi la tension de cellule.

La stœchiométrie la plus faible pour laquelle la tension de la cellule commence à augmenter par rapport à un point d'équilibre est appelée « stœchiométrie critique » (ξ^*). Dans le **Chapitre 2**, nous avons mentionné quelques coefficients critiques trouvés dans la littérature.

Sachant que ce paramètre peut changer selon les composants utilisés et ses caractéristiques fluidiques, une étude a été menée avec notre cellule afin de déterminer la stœchiométrie critique. Lors de cette étude spatiale et temporelle, nous avons évalué le profil de densité de courant et la tension en fonction de la stœchiométrie pour une consigne de $1\ A\ cm^{-2}$.

La **Figure 3.6a** montre les profils de densité de courant enregistrés pour chaque stœchiométrie et la **Figure 3.6b** montre le profil de tension en fonction du temps pour des stœchiométries faibles comprises entre 3 et 10. Les points en couleur indiquent l'instant pour lequel chaque profil de densité de courant a été tracé.

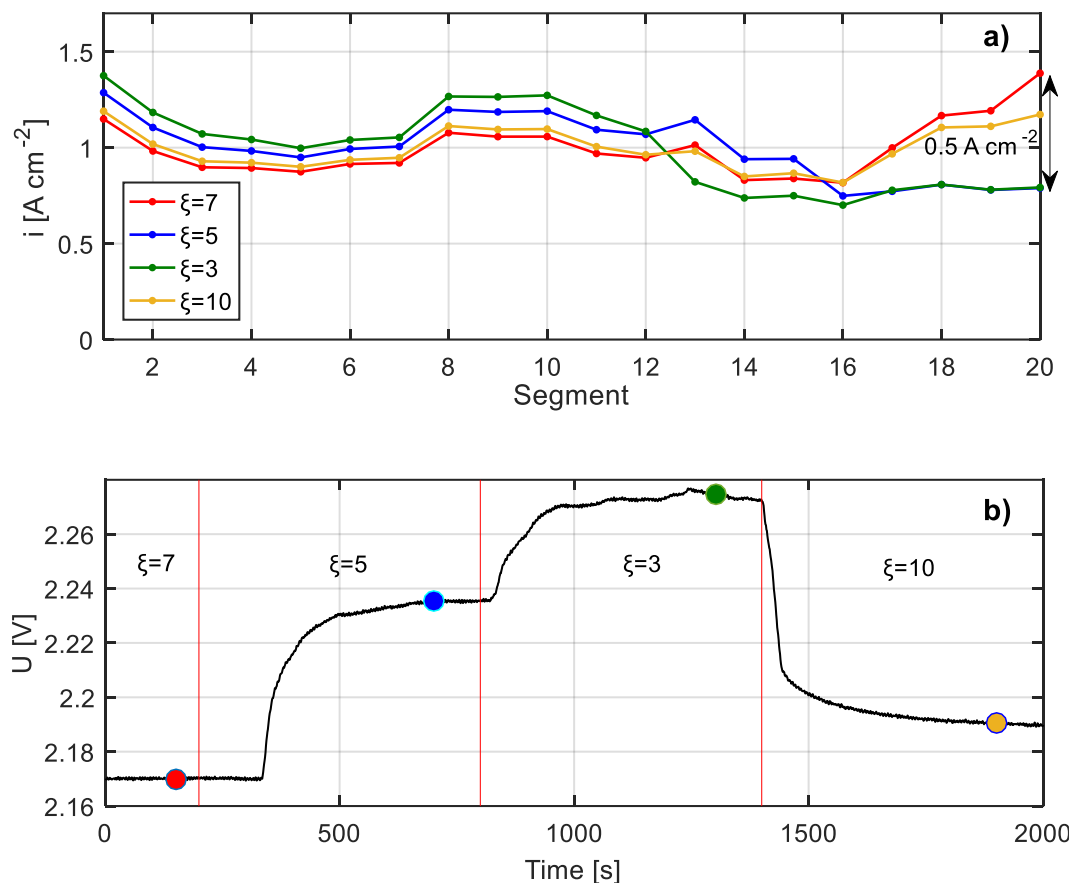


Figure 3.6. Influence des faibles stœchiométries (ξ) : a) profils de densité de courant pour chaque stœchiométrie et b) tension de la cellule dans le temps. Les cercles indiquent les instants pour lesquels chaque profil de densité de courant a été tracé.

Nous avons constaté que pour les stœchiométries supérieures à $\xi \geq 7$, la tension et la densité de courant restent constantes. En revanche, nous pouvons observer qu'il y a une diminution de 0.5 A cm^{-2} de la densité de courant par segment à la sortie de l'électrolyseur lorsque la stœchiométrie descend en dessous de 7, c'est-à-dire que le profil devient hétérogène. Ce comportement souligne un manque de réactif dans la zone de sortie. De plus, pour les faibles stœchiométries, nous observons une instabilité spatio-temporelle de la densité de courant.

Il est à noter que pour les stœchiométries de $\xi = 5$ et $\xi = 3$, la densité de courant des derniers segments reste constante aux alentours de 0.7 A cm^{-2} . Cette densité de courant résiduel est due à l'eau qui diffuse depuis la cathode vers l'anode à travers la membrane et qui maintient la réaction au sein de ces segments. Ces courants permettent d'ailleurs de calculer le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane (section 3.1.5).

Parallèlement, nous pouvons voir que la tension de la cellule augmente jusqu'à 100 mV avec la stœchiométrie la plus basse. Plus important encore, nous observons qu'après le rétablissement de la stœchiométrie ($\xi = 3 \rightarrow \xi = 10$), la tension de la cellule ne revient pas à sa valeur initiale, mais elle reste 20mV au-dessus. Nous avons constaté qu'après une longue période d'hydratation ces effets sont réversibles.

D'après cette étude, nous pouvons conclure donc que la stœchiométrie critique est d'environ $\xi^* = 7$, ce qui est proche des valeur issues de la littérature. Une opération prolongée en dessous de cette valeur à une haute densité de courant produirait un assèchement extrême de la membrane et des couches catalytiques, ce qui entraînerait une dégradation non-réversible. Une étude sur le vieillissement causé par l'opération en mode de *water starvation* est présentée dans le **Chapitre 6**.

3.1.5 Coefficient de diffusion et d'électro-osmose

Lors du fonctionnement normal d'un électrolyseur PEM, de l'eau circule des deux côtés, anode et cathode. Celle qui est apportée à l'anode participe directement à la réaction d'électrolyse tandis que celle qui circule du côté cathodique sert principalement à réguler la température comme expliqué précédemment (section 3.1.2).

En plus des protons qui vont de l'anode vers la cathode à travers la membrane, il y a aussi des échanges d'eau entre les deux compartiments de l'électrolyseur grâce à deux mécanismes : l'électro-osmose et la diffusion. L'électro-osmose est le transport qui se produit lorsque les protons entraînent des molécules d'eau à travers la membrane. La diffusion est le flux depuis la cathode vers l'anode causé par une différence de concentration en eau entre les deux côtés. Le flux total d'eau à travers la membrane peut donc être exprimé :

$$N_{H_2O}^m = N_{dif}^m - N_{EM}^m \quad (3.2)$$

Ces deux débits dépendent des deux coefficients qui caractérisent la membrane : le coefficient d'électro-osmose (ζ) et le coefficient de diffusion (D_{dif}^m). Lors d'une expérience (bilan en eau) qui n'est pas présentée ici, le coefficient d'électro-osmose a été estimé à $\zeta = 3 \text{ mol}_{H_2O} \text{ mol}_{H^+}^{-1}$, c'est-à-dire que pour chaque proton qui traverse la membrane, trois molécules d'eau le font aussi. Cela est en accord avec les résultats de la littérature [172]. Ce paramètre peut changer en fonction de la température et de la pression et de la densité de courant, ce qui a été étudié par Medina *et al.* [173], Huiyong Kim *et al.* [174] et par Sellin *et al.* [175].

Concernant le coefficient de diffusion, nous avons mentionnée dans la section précédente que ce coefficient peut être important lors du fonctionnement en mode *water starvation*. Nous avons donc mené une étude afin de déterminer son évolution en fonction de la température.

Pour faire cela, nous avons fait des expériences où nous avons coupé l'alimentation en eau à l'anode tout en laissant l'alimentation à la cathode. Dans cette configuration, appelée « anode sèche », toute l'eau qui participe à la réaction de l'électrolyse est apportée via la diffusion à travers la membrane.

La **Figure 3.7** montre les courbes de polarisation obtenues grâce à cette expérience en changeant la température. Nous remarquons qu'il existe un courant pour lequel la tension augmente abruptement pour chaque courbe de polarisation. Ce courant est appelée « courant limite » i_{lim} . Il est l'image du débit maximum d'eau traversant la membrane par diffusion soustrait du flux electro-osmotique. Il augmente progressivement avec la température en passant de 0.45 A cm^{-2} à 50°C , à 0.65 A cm^{-2} à 85°C .

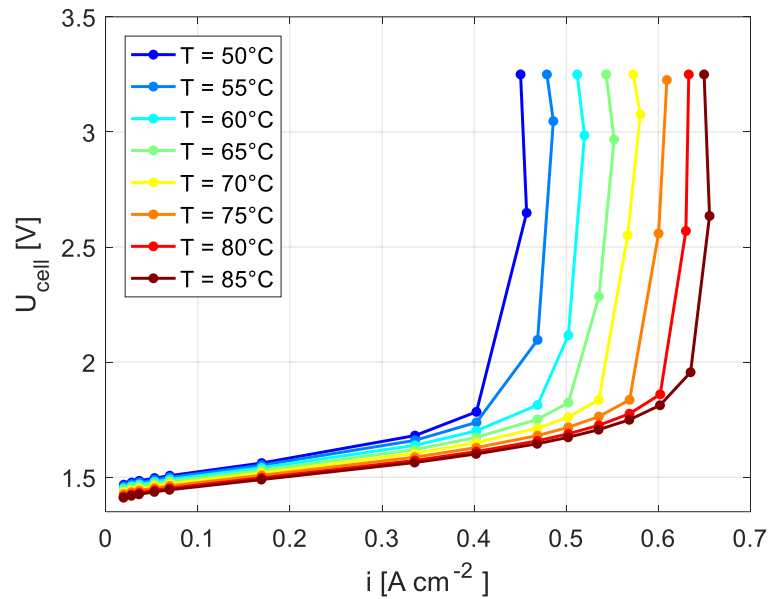


Figure 3.7. Courbe de polarisation avec anode sèche et cathode humide ($\xi_{cathode} = 50$). Identification des courants limites associés au flux de diffusion en fonction de la température. $P = 1 \text{ bar}$.

En utilisant le courant limite, nous pouvons calculer le flux total d'eau échangé entre l'anode et la cathode :

$$N_{H_2O}^m = \frac{i_{lim}}{2F} = N_{dif}^m - N_{E.M}^m \quad (3.3)$$

Le flux par électro-osmose est calculé en fonction du courant et du coefficient d'électro-osmose donné ci-dessus. Nous supposons que ce coefficient reste constant en fonction de la température :

$$N_{E.M}^m = \zeta \frac{i_{lim}}{F} \quad (3.4)$$

D'autre part, le flux par diffusion est calculé en fonction du coefficient de diffusion de la membrane $D_{dif}^m(T, \lambda_m)$ que nous cherchons à déterminer, la densité massique de la membrane sèche $\rho_{dry} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg cm}^{-3}$, le poids équivalent de la membrane $EW = 1.1 \text{ kg/mol}$, et enfin, le profil d'eau dans la membrane ($d\lambda_m/dx$)

$$N_{dif}^m = D_{dif}^m(T, \lambda_m) \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda_m}{dx} \quad (3.5)$$

Pour déterminer le coefficient de diffusion en fonction de la température et de la teneur en eau, nous utilisons l'expression donnée par Fuller *et al.* [171] :

$$D_{dif}^m(T, \lambda_m) = D_{dif}^0 \exp\left(\frac{b}{T_m}\right) \cdot \lambda_m = D_{dif}^m(T) \cdot \lambda_m \quad (3.6)$$

Où D_{dif}^0 est le coefficient pour une température de référence. En recombinaison des équations (3.5) et (3.6), nous obtenons :

$$N_{dif}^m = D_{dif}^m(T) \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda_m}{dx} \lambda_m \quad (3.7)$$

Pour le calcul du profil d'eau dans la membrane, nous supposons que la condition limite à la cathode est $\lambda_m^c = 22$ du fait de la présence d'eau liquide. D'autre part, en considérant la présence d'oxygène saturé à l'anode, nous supposons que la condition limite est $\lambda_m^a = 14$. Il faut noter qu'il existe une différence de pression d'environ 100 mbar entre les deux compartiments générée par la circulation d'eau à la cathode, toutefois cette différence n'est pas prise en compte ici.

$$N_{dif}^m = D_{dif}^m(T) \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda_m^c{}^2 - \lambda_m^a{}^2}{2e_m} \quad (3.8)$$

Avec $e_m = 150 \mu\text{m}$ l'épaisseur de la membrane. Ensuite, en recombinaison des équations (3.4) et (3.8) avec (3.3), nous obtenons l'expression suivante qui nous permet de calculer le coefficient à partir des données expérimentales :

$$N_{H_2O}^m = D_{dif}^m(T) \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda_m^c{}^2 - \lambda_m^a{}^2}{2e_m} - \zeta \frac{i_{lim}}{F} = \frac{i_{lim}}{2F} \quad (3.9)$$

$$D_{dif}^m(T) = \left(\frac{i_{lim}}{2F} + \zeta \frac{i_{lim}}{F} \right) \frac{EW}{\rho_{dry}} \frac{2e_m}{\lambda_m^c{}^2 - \lambda_m^a{}^2} \quad (3.10)$$

La **Figure 3.8** montre les coefficients (point noirs) obtenus en utilisant l'équation (3.10) et les données expérimentales de i_{lim} . À partir de ces points, l'équation (3.6) a été ajustée et ses coefficients D_{dif}^0 et b ont été déterminés :

$$D_{dif}^m(T) = 6.53 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{1173}{T}\right) \quad [m^2/s] \quad (3.11)$$

Nous pouvons observer que pour la gamme de température testée, l'évolution du coefficient est quasi-linéaire. En conséquence l'expression suivante obtenue en faisant une régression linéaire peut aussi être proposée :

$$D_{dif}^m(T) = 2.121 \cdot 10^{-12} T - 5.125 \cdot 10^{-10} \quad [m^2/s] \quad (3.12)$$

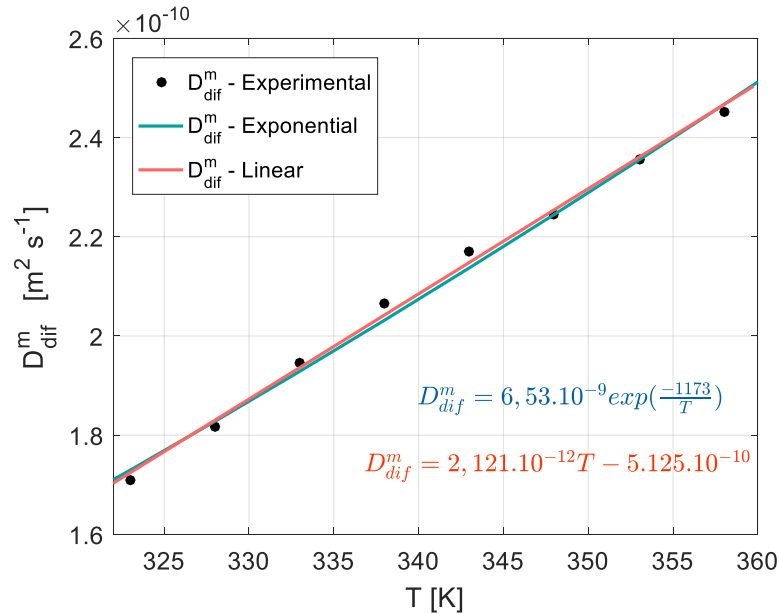


Figure 3.8. Coefficients de diffusions de l'eau dans la membrane en fonction de la température calculés à partir des données expérimentales (courants limites de diffusion). $\xi_{cathode} = 50$ et $P = 1$ bar.

3.2 Potentiel des électrodes lors d'une phase d'arrêt

La compréhension du vieillissement est l'un des objectifs de ce travail. En effet, le **Chapitre 6** est consacré à ce sujet. Dans le chapitre mentionné, nous mettrons en évidence l'influence de la chute de la tension de la cellule à des valeurs proches de 0 V, ce qui est similaire à une étape d'arrêt.

Cependant, il est nécessaire de comprendre ce qui se passe avec le potentiel de chaque électrode pendant la phase d'arrêt. Comme démontré par Brightman *et al.* [176], les potentiels des électrodes peuvent changer de manière indépendante. Ils ont utilisé une électrode anodique faite à partie d'oxyde d'iridium/ruthénium et une électrode cathodique faite à partir de platine. Ils ont constaté que pendant la phase d'arrêt, le potentiel anodique diminue et se stabilise aux alentours de 1.25 V, tandis que le potentiel cathodique augmente jusqu'à 1 V, ce qui peut

entraîner la dégradation du platine. Dans leur cas, c'est l'oxygène qui est en excès par rapport à l'hydrogène dans l'ensemble de la cellule.

Afin de caractériser le comportement du potentiel des électrodes, nous avons réalisé une phase d'arrêt. Cela a été effectué en deux étapes : lors de la première, une densité de courant de 1 A cm^{-2} a été imposée pendant le temps nécessaire pour avoir des potentiels stables, puis lors de la deuxième étape, l'alimentation électrique a été déconnectée en laissant chuter la tension de la cellule. Il convient de préciser que les pompes à eau ont été arrêtées simultanément à la charge électrique.

Pour suivre l'évolution des potentiels de chaque électrode, nous utilisons notre cellule segmentée équipée de mesures de potentiels de référence. Les électrodes de référence sont alimentées en hydrogène humidifié (RHE).

La **Figure 3.9** montre la tension de la cellule et le potentiel des électrodes enregistrés en fonction du temps. Nous pouvons observer que la tension de la cellule passe de 1.74 V à 0 V en 3 minutes. En revanche, le potentiel de l'anode diminue et celui de la cathode augmente pour se stabiliser tous les deux aux alentours de 0.75 V vs. RHE.

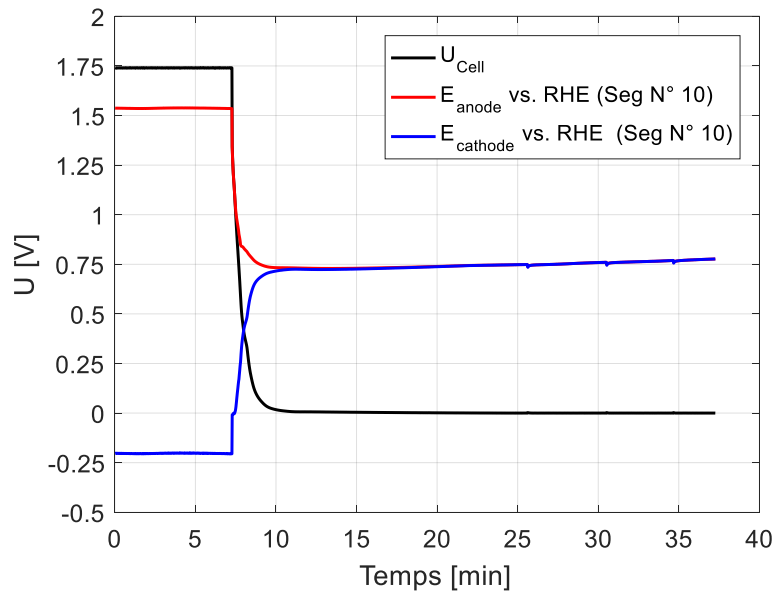


Figure 3.9. Évolution de la tension de cellule et du potentiel de chaque électrode lors d'une phase d'arrêt. Dans ce cas l'eau reste immobile. $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

La **Figure 3.10a** et **Figure 3.10b** montrent l'évolution des potentiels locaux des 20 électrodes positionnées entre l'entrée et la sortie de la cellule. Nous pouvons voir que la transition est plus « abrupte » vers la zone de sortie (segment 14 à 20) puisque le potentiel anodique descend rapidement jusqu'à 0.4 V vs. RHE pour après remonter et se stabiliser au même niveau que le potentiel de la zone d'entrée.

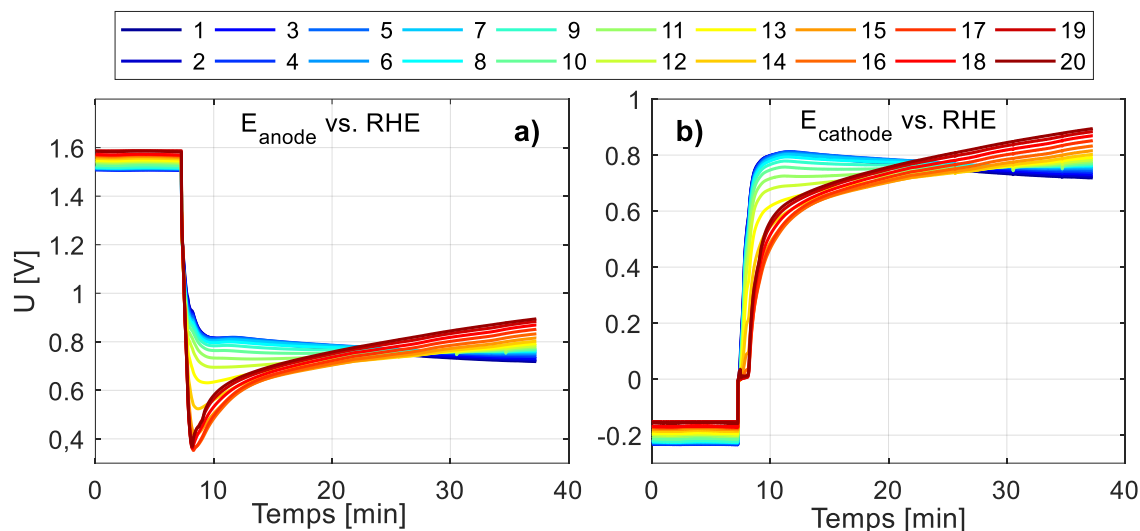


Figure 3.10. Évolution du potentiel de chaque électrode lors de la phase d'arrêt avec l'eau immobile : a) anode et b) cathode. Les numéros de la légende représentent les segments (1 : entrée, 20 : sortie). $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ °C}$.

La stabilisation des deux potentiels autour de 0.75 V vs. RHE s'explique par la présence d'un surplus d'oxygène des deux côtés puisque l'eau reste immobile. En effet, les gaz présents à l'intérieur de l'électrolyseur (oxygène et hydrogène) se recombinent lorsque la phase d'arrêt commence. Dans ce cas, il faut donc considérer les gaz produits par la réaction et les gaz dissous dans l'eau :

- L'oxygène et l'hydrogène gazeux présents dans les pores et les canaux au moment de l'arrêt diffusent au travers de la membrane et se recombinent pour former de l'eau.
- Étant donné que l'eau circule en boucle, il y a également de l'hydrogène et de l'oxygène dissous des deux côtés. La solubilité des gaz est décrite par la constante d'Henry H_k [$\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$]. La constante de Henry pour l'oxygène à 60 °C est $H_k^{O_2} = 8.71 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ et celle de l'hydrogène est $H_k^{H_2} = 6.16 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$. En supposant qu'il y a le même volume d'eau et la même pression des deux côtés, nous pouvons constater qu'il y a 1.4 fois plus d'oxygène que d'hydrogène dissout. En conséquence, après la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène dissous, il y aura un excédent d'oxygène des deux côtés qui est responsable du potentiel observé.

3.2.1 Phase d'arrêt avec circulation d'eau

Il est supposé intuitivement que si l'eau circule au lieu de rester immobile, la dynamique de recombinaison des gaz va changer, et en conséquence, les potentiels de l'anode et de la cathode le seront aussi.

Une deuxième expérience d'arrêt a été réalisée afin de vérifier cette hypothèse. Dans ce cas, une troisième étape a été ajoutée aux deux étapes déjà mentionnées. Lors de cette troisième étape les pompes ont été remises en route tout en laissant la cellule déconnectée électriquement.

La **Figure 3.11** montre la tension de la cellule et le potentiel des électrodes enregistrés en fonction du temps lors des trois étapes, et la **Figure 3.12** montre le potentiel des 20 électrodes entre l'entrée et la sortie. Encore une fois, lorsque l'alimentation électrique est déconnectée et que l'eau reste immobile, la tension de la cellule chute à 0 V en quelques minutes et le potentiel des électrodes se stabilise aux alentours de 0.75 V vs. RHE. En revanche, lorsque que les pompes sont remises en route, le potentiel des électrodes chute progressivement se rapprochant de 0 V vs. RHE. Cela est vraisemblablement dû au fait que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'eau et dans la membrane est plus grand que celui de l'oxygène. Lorsque les canaux apportent de l'hydrogène et de l'oxygène dissouts, l'hydrogène diffuse vers les électrodes, tout comme l'oxygène. Mais comme le flux d'hydrogène par diffusion est plus important, c'est l'hydrogène qui est présent sur les catalyseurs et ainsi le potentiel des électrodes tend vers 0 V.

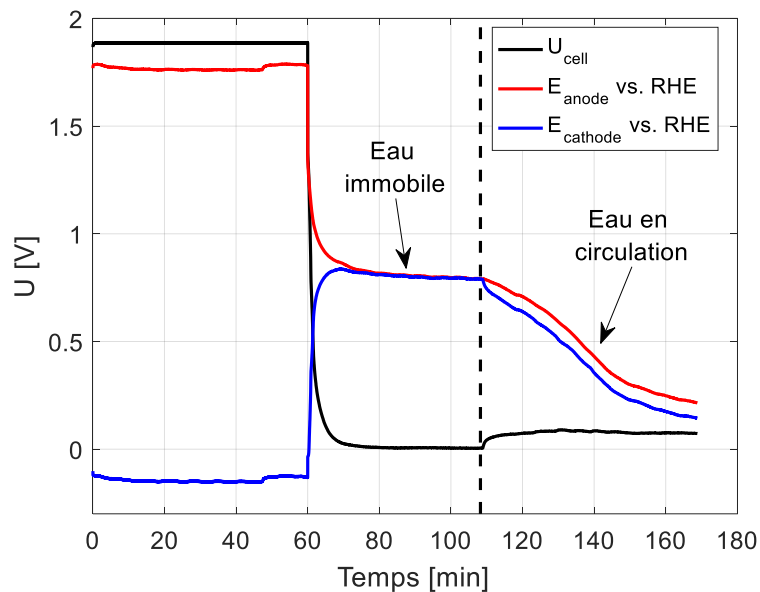


Figure 3.11. Évolution de la tension de cellule et du potentiel de chaque électrode lors d'une phase d'arrêt. Comparaison des effets de l'eau en circulation. $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

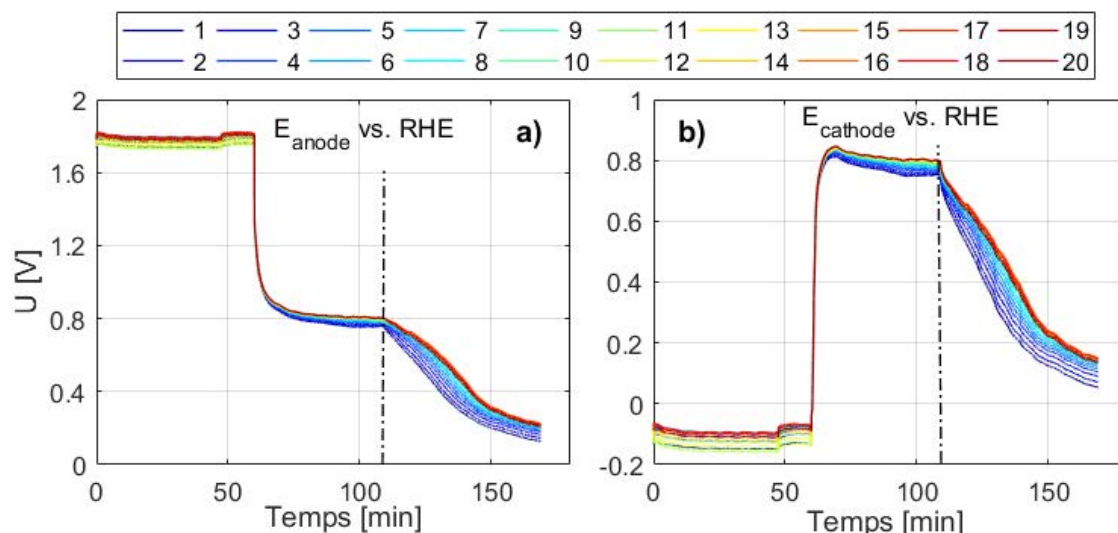


Figure 3.12 Évolution du potentiel de chaque électrode lors de la phase d'arrêt avec l'eau immobile : a) anode et b) cathode. Les numéros de la légende représentent les segments (1 : entrée, 20 : sortie). $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

À partir de ces expériences, nous pouvons conclure que la circulation de l'eau a une influence directe sur le potentiel des électrodes lors de la phase d'arrêt de l'électrolyseur. Si l'eau reste immobile, le potentiel des électrodes sera proche de 0.75 V vs. RHE, dans le cas où les pressions et les volumes des compartiments sont équivalents (si la pression d'hydrogène est plus élevée que la pression d'oxygène, un comportement différent peut être observé). En revanche, si elle circule, le potentiel sera proche de 0 V vs. RHE et donc pénalisant pour la durabilité de la cellule comme on le montrera par la suite. Une bonne gestion des arrêts consiste donc à arrêter la pompe cathodique et à laisser en marche la pompe anodique pour assurer l'excès d'oxygène et ainsi éviter une chute trop importante du potentiel.

3.3 Conclusions

Dans ce chapitre, l'influence des paramètres comme la température et la pression a été vérifiée. Cela nous permettra de mieux analyser certains résultats présentés dans les chapitres suivants.

De plus, il a été déterminé que la stœchiométrie d'eau critique, en dessous de laquelle les performances de la cellule chutent drastiquement, est de $\xi^* = 7$. Il a été observé que les hautes stœchiométries ont un effet de refroidissement plus important que souhaité à des hautes densités de courant, ce qui induit l'augmentation de la tension de cellule.

Le coefficient de diffusion d'eau à travers la membrane a été estimé croissant et quasi linéaire en fonction de la température. Ce paramètre est important à considérer lors d'un fonctionnement en mode de *water starvation*.

Enfin, il a été observé que le potentiel des électrodes se stabilise aux alentours de 0.75 V *vs.* RHE lorsque l'eau reste immobile, ce qui a été attribué à un excès d'oxygène. En revanche, il tend vers 0 V *vs.* RHE lorsque l'eau est en circulation. Cela nous fait suggérer qu'une bonne gestion des arrêts consiste à arrêter la pompe cathodique et à laisser en marche la pompe anodique.

Chapitre 4

Caractérisation expérimentale du transport de l'eau et de l'oxygène dans la couche poreuse (PTL)

*La plaque poreuse en titane ou la Porous Transport Layer (PTL) utilisée à l'anode entre l'AME et la plaque bipolaire est l'un des composants les plus importants de l'électrolyseur. Le **Chapitre 1** nous a permis d'introduire les différents types de PTLs qui sont utilisées ainsi que leurs principales influences sur le transfert d'électrons depuis la couche catalytique et sur le transport de masse (évacuation de l'oxygène et le transport de l'eau qui participe à la réaction). Il est donc nécessaire d'utiliser une PTL présentant des caractéristiques optimales qui garantissent un équilibre entre ces deux fonctions afin d'obtenir les meilleures performances et une distribution homogène de la densité de courant.*

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la caractérisation des PTLs utilisées pour cette étude ainsi qu'une comparaison des performances obtenues en utilisant notre monocellule d'électrolyse. Un modèle de résistance de constriction entre la PTL et la couche catalytique est proposé. L'influence d'un revêtement en or sur la PTL est également analysée.

*Dans la deuxième partie, nous réalisons une étude détaillée des problèmes de transport en utilisant une PTL avec des très petits pores : une description générale des problèmes de transport est d'abord réalisée, puis une caractérisation locale à l'aide des différents outils introduits dans le **Chapitre 2** est présentée. L'influence de la pression sur le transport des bulles d'oxygène sera alors étudiée.*

4.1 Présentation et caractérisation des PTLs

Pour la réalisation de cette étude, quatre PTLs avec une épaisseur de 1 mm et différents diamètres de pores et porosités ont été testées. L'ensemble des PTLs choisies ont été fabriquées à partir de poudre de titane frittée et ont été nommées de la manière suivante : PTL-VS (*Very Small*), PTL-S (*Small*), PTL-M (*Medium*) et PTL-L (*Large*).

L'objectif principal étant d'étudier leur incidence sur les performances de la cellule d'électrolyse, des échantillons de chaque PTL ont été caractérisées à l'aide de deux techniques : la porosimétrie par intrusion de mercure (*Mercury Intrusion Porosimetry* - MIP) et la microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy* - AFM).

4.1.1 Porosimétrie par intrusion de mercure - MIP

Cette technique est basée sur le comportement des liquides non-mouillants dans les capillaires et permet d'obtenir plusieurs informations comme la distribution de taille des pores, la porosité et la courbe d'intrusion qui sert à décrire la pression capillaire en fonction de la saturation. Le mercure étant un fluide non-mouillant, il ne peut pas pénétrer spontanément dans les pores à cause de la tension superficielle. Cependant, cette résistance à la pénétration peut être vaincue en appliquant une pression externe : à mesure que la pression augmente, le mercure occupe des régions de plus en plus confinées. Ainsi, la pression requise dépend de la taille des pores. La relation entre la taille des pores et la pression appliquée, en supposant que les pores sont cylindriques, est exprimée par la Loi de Laplace :

$$P = -\frac{4\gamma\cos\theta}{D_p} \quad (4.1)$$

Où P [Pa] est la pression, D_p [m] est le diamètre du pore, γ [N m^{-1}] est la tension superficielle du mercure liquide ($0,485 \text{ N m}^{-1}$) et θ l'angle de mouillage (130°).

Pour faire cette caractérisation, le dispositif AutoPore IV 9500 V1.09 vendu par Micromeritics a été utilisé. Ce dispositif permet d'injecter le mercure avec des pressions allant de 0,0035 MPa jusqu'à 219 MPa en pression absolue. L'échantillon est donc soumis au vide au début de la mesure. Le dispositif calcule le volume de mercure introduit grâce à une mesure de capacité électrique qui est proportionnelle à la quantité de mercure qui pénètre l'échantillon. Ensuite, à partir du volume introduit en fonction de la pression (ou du diamètre) les autres informations sont calculées.

La **Figure 4.1** montre les distributions de la taille des pores obtenues avec la technique d'intrusion de mercure. Une distribution unimodale a été obtenue pour tous les PTLs. Une faible dispersion a été obtenue pour les PTLs avec des petits pores : la PTL-VS présente un pic étroit autour de 2-3 μm , et la PTL-S présente un pic à 10 μm (**Figure 4.1a** et **Figure 4.1b**

respectivement). Les petits pics qui se trouvent à la droite du pic principal, dans le cas de la PTL-VS notamment, représentent les pores de surface qui peuvent être plus grands que ceux du volume.

D'autre part, une dispersion plus grande a été obtenue pour les PTLs avec des plus grands pores : un pic à 35 μm a été obtenu pour la PTL-M, tandis que pour la PLT-L un pic plus large a été observé autour de 60 μm (Figure 4.1c et Figure 4.1d respectivement).

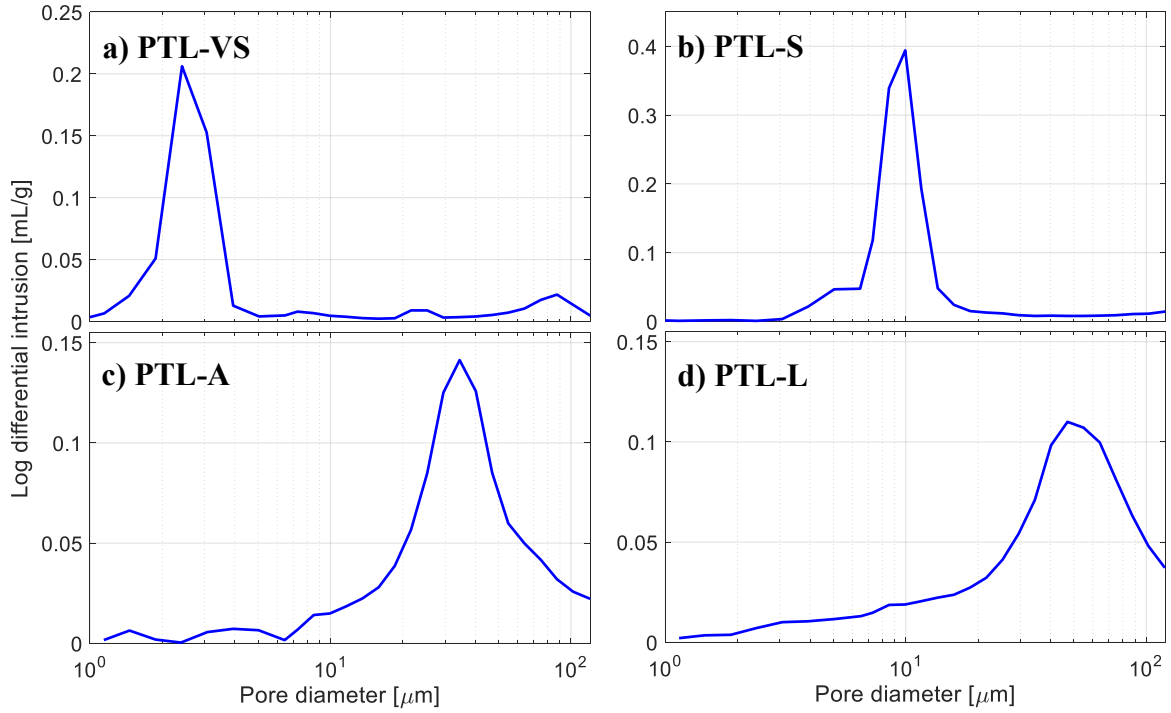


Figure 4.1. Distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure: a) PTL-VS, b) PTL-S, c) PTL-M and d) PTL-L

La porosité (ϵ) est calculée en utilisant la masse volumique (ρ_{PTL} [g mL^{-1}]) déterminée avant la mesure et le volume maximum de mercure introduit par unité de masse d'échantillon donné par le dispositif (Vol_{Hg} [mL g^{-1}]), où ce volume correspond au volume des pores envahis.

$$\epsilon = Vol_{Hg} \times \rho_{PTL} \quad (4.2)$$

Il faut noter que cette valeur correspond à la porosité « ouverte » puisque le mercure pénètre seulement dans les pores interconnectés entre eux. Une autre manière de calculer la porosité est en utilisant la masse volumique du titane (ρ_{Ti}) et celle de l'échantillon :

$$\epsilon^* = 1 - \frac{\rho_{PTL}}{\rho_{Ti}} \quad (4.3)$$

En utilisant cette méthode, nous obtenons de valeurs plus élevées puisque cette porosité correspond à la porosité totale de l'échantillon (ϵ^*), c'est-à-dire que les pores non-

interconnectés (porosité fermée) sont aussi pris en compte. Cependant, cette valeur de porosité ne sera pas considérée par la suite puisque nous nous intéressons au transport de l'eau/gaz qui n'a lieu que dans le réseau des pores interconnectés. Seule la valeur de la porosité ouverte ϵ sera prise en compte.

Le **Tableau 4.1** résume les valeurs obtenues pour la porosité ϵ et la taille moyenne des pores (ou diamètre moyen), ainsi que le nom attribué à chaque PTL. Il a été constaté que la porosité augmente avec la taille des pores, bien que ces deux paramètres soient indépendants l'un de l'autre. Néanmoins, ils n'augmentent pas dans la même proportion. Par exemple, le diamètre moyen de la PTL-L est 6 fois plus élevé que celui de la PTL-S, alors que la porosité n'augmente que de 6 % entre les deux.

	<i>Taille moyenne des pores [μm]</i>	<i>Porosité [%]</i>
PTL-L (Large)	60 \pm 1.5	37
PTL-M (Medium)	35 \pm 1.5	34
PTL-S (Small)	10 \pm 1.5	31
PTL-VS (Very small)	3 \pm 1.5	26

Tableau 4.1. Résultats obtenues par porosimétrie au mercure

Il faut noter que ces résultats ont été obtenus grâce à l'intrusion de mercure sur de petits échantillons de chaque PTL. Il est probable que des hétérogénéités soient présentes sur les plaques à partir desquelles chaque échantillon a été découpé. Comme il sera démontré dans la section 4.4.4, une certaine hétérogénéité des propriétés peut subsister à l'échelle de la plaque.

Une autre information très importante est la perméabilité intrinsèque du milieu. La mesure de ce paramètre est expliquée dans la section 4.1.3.

4.1.2 Microscopie à force atomique – AFM

L'AFM permet de visualiser le relief de la surface des PTLs de manière très précise. Cette technique utilise une sonde constituée d'une pointe nanométrique placée à l'extrémité d'un micro-levier flexible qui balaye la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe se déplace à proximité de la surface, le micro-levier est dévié grâce à l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes de la pointe et les atomes à la surface de l'échantillon. Cette déviation obéit à la loi de Hooke et est mesurée à l'aide d'un laser [177].

Nous obtenons ainsi une image (**Figure 4.2**) sur laquelle nous pouvons observer les particules de titane (colorées en gris) qui font contact avec l'AME ou la plaque bipolaire et les entrées des pores proches de la surface (colorées en jaune et bleu en fonction de la profondeur détectée par la sonde).

La **Figure 4.4a** correspond à un échantillon de la PTL-VS. Nous pouvons remarquer que les particules utilisées pour sa fabrication ont une forme irrégulière. Grâce à cette forme et au processus de frittage, la PTL possède une surface relativement plane qui devrait optimiser le contact avec la couche catalytique. À différence des PTL fabriquées à partir de billes, ce type de PTL avec une surface plane devrait moins déformer la couche catalytique, sachant que les déformations engendrent des fissures qui dégradent l'électrode.

À partir de cette image, nous pouvons déterminer le diamètre d'entrée des pores. Dans le cas de la PTL-VS, nous mesurons une taille d'environ $6\ \mu\text{m}$. Cette taille est un peu plus grande que celle mesurée avec la technique d'intrusion de mercure ($3\ \mu\text{m}$). Cependant, il convient de préciser que le diamètre des pores change sur l'épaisseur de la PTL et que le diamètre obtenu par intrusion de mercure correspond à un diamètre critique. Ainsi, grâce à ces mesures, nous pouvons supposer que le diamètre des pores a une tendance à diminuer au milieu de la PTL (dans le sens de l'épaisseur).

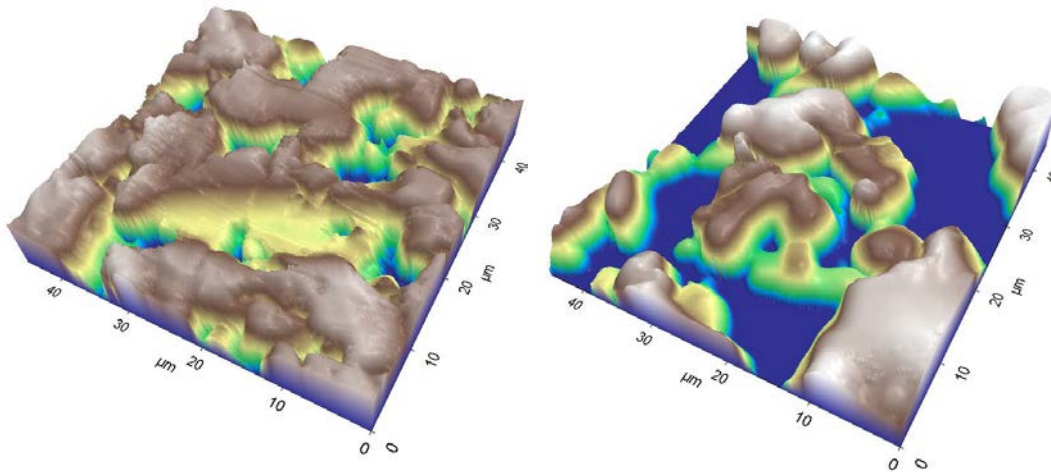


Figure 4.2. Images obtenues grâce à la Microscopie à force atomique : a) PTL-VS et b) PTL-S

Il faut noter que la technique d'AFM utilisée, nous permet de balayer une surface $45.5\ \mu\text{m} \times 45.5\ \mu\text{m}$. Par conséquent, seulement les PTL-VS et PTL-S ont été observées. La taille des pores des autres PTLs dépasse le domaine de balayage.

4.1.3 Mesure de la perméabilité

La perméabilité intrinsèque $K\ [\text{m}^2]$ d'un milieu poreux est une caractéristique structurelle qui relie le débit massique qui traverse le milieu saturé au gradient de pression, moteur de cet écoulement. Nous la retrouvons principalement dans la loi de Darcy :

$$\frac{\Delta P}{\Delta x} = \frac{\mu Q_m}{\rho_f S K} \quad (4.4)$$

Où μ , ρ_f , Q_m et S sont respectivement la viscosité dynamique du fluide, sa masse volumique, le débit massique et la section de passage de l'écoulement.

La mesure de la perméabilité intrinsèque d'un milieu peut se faire directement en appliquant la loi de Darcy : en imposant un débit massique grâce à un débitmètre à travers l'échantillon et en mesurant les pertes de charges engendrées à l'aide d'un manomètre. Lorsque le fluide utilisé est incompressible, il faut réaliser l'ajustement des données expérimentales par une fonction linéaire analogue à la loi de Darcy. Cependant, quand le fluide est compressible (comme l'air utilisé ici), la variation de masse volumique en fonction de la pression doit être prise en compte. L'ajustement des données expérimentales se fait alors par une fonction de type racine carrée :

$$P = \sqrt{P_{atm}^2 + \frac{2\mu RT e_{PTL}}{SKM} Q_m} - P_{atm} \quad (4.5)$$

Avec R , T , e_{PTL} et M représentant respectivement la constante universelle des gaz parfaits, la température, l'épaisseur de l'échantillon et la masse molaire du fluide.

Cette technique a été utilisée pour mesurer la perméabilité des échantillons présentés dans la section 4.4.4.

4.2 Comparaison des performances en fonction de la PTL

Les performances de la cellule obtenues en utilisant les PTL-S, PTL-M et PTL-L, présentées précédemment, ont été comparées grâce aux courbes de polarisation. Ces courbes ont été obtenues en utilisant le protocole décrit dans le **Chapitre 2**, où deux courbes de polarisation sont enregistrées: une en montant la densité de courant et une autre en la descendant par paliers (protocole de montée-descente). Enfin, la courbe de polarisation finale correspond à la moyenne de deux courbes enregistrées et sont présentées dans la **Figure 4.3**. De plus, la cellule d'électrolyse a été opérée à pression atmosphérique et la température a été fixée à 60°C. Les débits d'eau ont été imposés pour obtenir une stœchiométrie de 50 des deux côtés de la cellule. Les résultats de la PTL-VS sont présentés dans la section 4.4.

Une augmentation linéaire de la tension de la cellule avec les densités de courant supérieures à 0.5 A cm⁻² est observée pour les trois PTLs mentionnées. Cela signifie qu'aucune limitation apparente du transport de matière n'apparaît pour l'ensemble des densités de courant mesurées; l'augmentation des pertes ohmiques joue donc un rôle prépondérant. Cependant, il

est possible d'identifier deux régions d'intérêt dans lesquelles la position relative des trois courbes de polarisation a changé : les faibles et les hautes densités de courant.

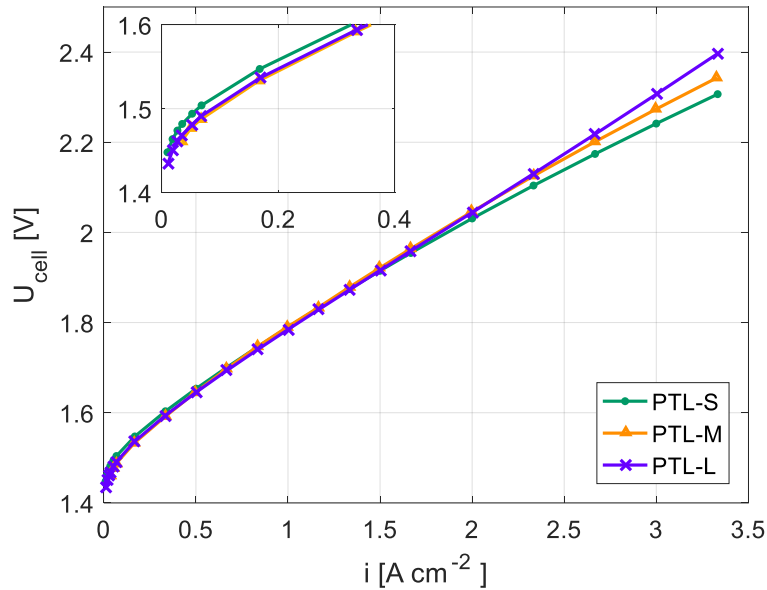


Figure 4.3. Courbes de polarisations obtenues en utilisant les PTL-S, PTL-M et PTL-L. $T=60^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ bar}$ et $S=50$

4.2.1 Faibles densités de courant :

Dans la région des faibles densités de courant ($i \leq 0.5\text{ A cm}^{-2}$), la tension est légèrement plus élevée lorsqu'on utilise une PTL avec des petits pores comme la PTL-S. Cela peut s'expliquer par la variation du potentiel de Nernst due à l'augmentation de la pression de gaz à l'intérieur de l'électrode. Afin d'avoir une approximation de cette surtension, la pression du gaz dans l'électrode (P_g) (qui doit repousser l'eau liquide afin d'être évacué) peut être calculée comme la somme de la pression capillaire (P_{cap}) et de la pression du liquide (P_l) dans les canaux de la plaque bipolaire.

$$P_g = P_{cap} + P_l \tag{4.6}$$

La pression du liquide vaut la pression du système, dans ce cas égale à la pression atmosphérique (P_{atm}). La pression capillaire peut être calculée selon la Loi de Laplace présentée avec l'équation (4.1). Nous rappelons que cette équation prend en compte l'angle de mouillage du titane, pour lequel des valeurs entre 25° et 30° ont été rapportés dans la littérature [76]. Cependant, afin de simplifier et donner juste un ordre de grandeur, nous pouvons considérer que la PTL en titane est très mouillante ($\cos \theta \approx 1$), ainsi nous obtenons:

$$P_{cap} = -\frac{4\gamma}{D_p} \quad (4.7)$$

Ainsi, plus la taille des pores est petite, plus la pression capillaire est grande. Par exemple, une taille des pores de 3 μm produit une pression capillaire de 0.5 bar et une taille des pores de 60 μm produit une pression capillaire de 0.25 bar. Les variations du potentiel de Nernst qui correspondent à ces surpressions peuvent être calculées ainsi :

$$\Delta E(3\mu\text{m}) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\sqrt{\frac{P_{atm} + P_{cap}(3\mu\text{m})}{P_{atm}}} \right) = 3 \text{ mV} \quad (4.8)$$

$$\Delta E(60\mu\text{m}) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\sqrt{\frac{P_{atm} + P_{cap}(60\mu\text{m})}{P_{atm}}} \right) = 0.2 \text{ mV} \quad (4.9)$$

De plus, les pertes d'activation peuvent aussi être affectées car la densité de courant d'échange est une fonction décroissante de la pression d'oxygène [178].

4.2.2 Hautes densités de courant :

Dans la région des densités de courant élevées (après 2 A cm^{-2}), les tensions de cellule les plus basses ont été obtenues avec la PTL-S. Par exemple, à 3.3 A cm^{-2} , la tension de cellule pour la PTL-S est d'environ 100 mV plus basse que pour PTL-L. Suivant la même tendance, la courbe de polarisation de la PTL-M se trouve entre les deux autres.

Ces différences de tension peuvent être expliquées par la réduction de la résistance électrique R_e entre la PTL-S et la couche catalytique, car cette résistance est liée à la taille des pores et la porosité.

La résistance électrique R_e entre la PTL et la couche catalytique est la somme de trois résistances:

$$R_e = R_{CL}^c + R_{PTL}^{TiO_2} + R_{PTL}^c \quad (4.10)$$

- $R_{PTL}^{TiO_2}$ est la résistance de la couche mince semi-conductrice d'oxyde de titane recouvrant les particules de la PTL. Cette résistance prend en compte la surface de contact entre la couche active et la PTL. Celle-ci dépend donc de la porosité de la PTL ainsi que de la pression de serrage de la cellule d'électrolyse. L'épaisseur de la couche d'oxyde peut varier en fonction des conditions de fonctionnement, notamment en fonction du potentiel. L'influence de cette résistance est traitée dans la section 4.3.2 et ses effets sur le vieillissement sont traités dans le **Chapitre 6**.

- R_{PTL}^c est la résistance de constriction due au transfert d'électrons dans la PTL. Cette résistance peut être négligée en raison de la bonne conductivité électrique du titane.
- R_{CL}^c est la résistance de constriction relative au transfert d'électrons en trois dimensions dans la couche catalytique. Elle dépend à la fois de la conductivité électrique σ [$S\ m^{-1}$] et de l'épaisseur de la couche catalytique e [m]. Toutefois, cette résistance est aussi conditionnée par les caractéristiques « géométriques » de la PTL, plus précisément par la taille des pores D_p [m]. Une expression analytique de cette résistance est proposée dans la section 4.3.1.

Dans le cas des performances présentées précédemment, la résistance $R_{PTL}^{TiO_2}$ peut être considérée la même pour les trois PTLs puisque les courbes de polarisation ont été enregistrées après le même protocole de conditionnement, donc la couche de passivation devrait être identique. De plus, le même serrage a été utilisé pour les trois montages.

Nous pouvons donc en déduire que la réduction de la résistance électrique R_e mentionnée ci-dessus est principalement due à la réduction de la résistance de constriction R_{CL}^c . Lors de l'utilisation de la PTL-S, la présence de petits pores implique une augmentation du nombre de points de contact entre la PTL et l'AME. Par conséquent, les électrons doivent suivre un chemin plus court à travers le plan de la couche catalytique pour atteindre la PTL, comme illustré dans la **Figure 4.4**, ce qui réduit la résistance de constriction.

De plus, la surface de contact entre la PTL-L et la couche catalytique est légèrement réduite par rapport celle de la PTL-S du fait que la porosité de PTL-L est 6% supérieure. Ainsi, les différences de porosité entre les PTLs ont également un effet sur la résistance de constriction et donc sur la performance de l'électrolyseur.

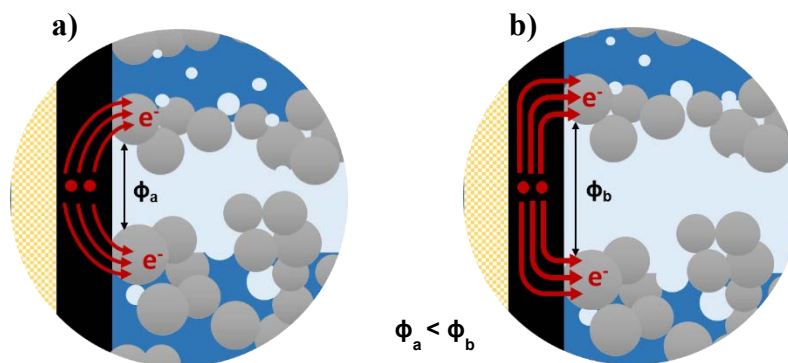


Figure 4.4. Représentation du parcours des électrons à travers la couche catalytique pour atteindre la PTL en fonction de la taille des pores. a) PTL des petits pores et b) avec des grands pores.

De ces résultats, nous pouvons conclure que les caractéristiques de la PTL-S, à savoir la taille des pores (10 μm) et la porosité (31%), permettent de minimiser la résistance avec la couche catalytique de l'AME utilisée pour cette étude, notamment la résistance de constriction. Cela, associé aux conditions d'opération de la cellule, a permis d'obtenir les meilleures

performances face aux autres PTLs. Toutefois, il faut noter que cet optimum n'est pas intrinsèque et qu'il dépend des caractéristiques de la couche catalytique ou des conditions de température, de pression et de courant.

4.3 Résistance de contact entre la couche catalytique et la PTL

Les pertes ohmiques causées par les résistances de contact entre les composants, en plus de la résistance de la membrane, peuvent beaucoup influencer la performance de l'électrolyseur, notamment la résistance entre la PTL et la couche catalytique. Comme il a été montré dans la section 4.2, cette résistance est en réalité la somme de trois autres résistances qui dépendent des caractéristiques « géométriques » de la PTL (la taille des pores et la porosité), des caractéristiques de la couche catalytique (épaisseur et conductivité électrique) et aussi de la qualité du contact déterminé par le serrage et la couche d'oxyde sur la PTL. Ci-dessous, un modèle de la résistance de constriction dans la couche catalytique est présenté, ainsi que des résultats expérimentaux obtenus avec des PTLs dorées pour diminuer la résistance de la couche de passivation.

4.3.1 Modèle de la Résistance de constriction

Le but de l'étude suivante est de fournir un modèle analytique permettant de décrire la « résistance de constriction » R_{CL}^c [$\Omega \text{ cm}^2$], qui est associée au transfert en trois dimensions des électrons de la couche de catalytique à la PTL. Pour ce faire, le système axisymétrique ci-dessous a été utilisé.

La couche catalytique a été modélisée comme un milieu poreux formé par des cylindres parallèles de rayon R [m] et de hauteur e [m], où e représente l'épaisseur de la couche comme le montre la **Figure 4.5**. La partie basse des cylindres est au contact de la membrane et la partie supérieure au contact de la PTL. Les charges sont transférées entre la PTL et la couche catalytique au travers de cette surface représentée par un cercle de rayon a [m].

Nous pouvons déduire d'après cette description que le diamètre des pores (D_p) de la PTL est donné par la distance entre deux surfaces de contact :

$$D_p = 2R - 2a \quad (4.11)$$

De la même manière, la porosité de la PTL est calculée en fonction du rapport entre a et R , comme le montre l'équation suivante :

$$\epsilon = 1 - \frac{a^2}{R^2} \quad (4.12)$$

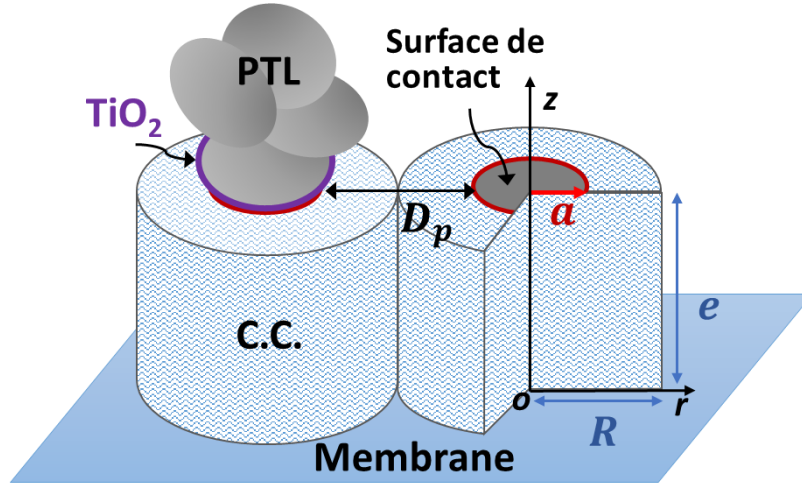


Figure 4.5 Représentation d'un point de contact entre la PTL et l'électrode (couche catalytique) - Discrétisation du système avec une géométrie cylindrique

D'après le système axisymétrique proposé, le potentiel dans la couche catalytique $V(r,z)$ a été calculé en utilisant la loi locale d'Ohm et l'équation de conservation de charge en régime permanent, équations (4.13) et (4.14) respectivement :

$$\vec{i} = -\sigma \vec{\nabla}V \quad (4.13)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i} = p_0 \quad (4.14)$$

Où V [V] est le potentiel, σ [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$] est la conductivité de la couche catalytique, et p_0 [A m^{-3}] représente la production volumique et uniforme de charges dans la couche catalytique. En combinant ces deux équations, l'équation différentielle suivante est obtenue :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{p_0}{\sigma} = 0 \quad (4.15)$$

Etant donné que les charges électriques induites par la réaction de dégagement d'oxygène ne peuvent pas traverser la membrane ($z=0$) et qu'elles sont transférées uniquement vers la PTL ($z=e$) au travers de l'épaisseur de l'électrode, les conditions limites associées à l'équation (4.15) peuvent être fixées comme suit:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=0} &= 0 & \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0 \\ -\sigma \left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=e} &= i_0(r) & \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r=R} &= 0 \end{aligned}$$

Où $i_0(r)$ [A m^{-2}] est la densité de courant qui passe au travers de la surface de contact. Après résoudre analytiquement le système, la solution suivante est trouvée :

$$V(r, z) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) \cosh(\alpha_n z) - \frac{p_0 z^2}{2\sigma} \quad (4.16)$$

Où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce, et les valeurs α_n sont donnés par les racines de la fonction de Bessel J_1 . Les valeurs de A_n sont données par l'équation suivante (Avec $\omega_n = \alpha_n R$):

$$A_n = -\frac{1}{\sigma \alpha_n \sinh\left(\frac{\omega_n e}{R}\right)} \frac{p_0 R^2 e \frac{a}{\alpha_n} J_1(\omega_n a/R)}{a^2 \frac{R^2}{2} J_0^2(\omega_n)} \quad (4.17)$$

Une fois trouvée la solution à l'équation différentielle (laquelle est présentée dans l'**Annexe A**), l'expression de la résistance de constriction a été déduite à partir de la relation suivante :

$$R_{CL}^c = \frac{\langle \bar{V} \rangle - \bar{V}(z = e)}{I} \quad (4.18)$$

Où $I = p_0 \pi R^2 e$ [A] est le courant total, $\bar{V}(z = e)$ est le potentiel moyenné sur la surface de contact, et $\langle \bar{V} \rangle$ est le potentiel moyenné sur le volume de la couche catalytique, lequel peut être utilisé calculé la production de charge a été supposée uniforme.

Ainsi, le potentiel dans le volume de la couche catalytique est donné par l'expression:

$$\langle \bar{V} \rangle = \frac{1}{v_{CL}} \iiint_V V(r, z) r dr dz d\theta \quad (4.19)$$

Avec le volume de la couche catalytique $v_{CL} = \pi R^2 e$, nous trouvons :

$$\langle \bar{V} \rangle = A_0 - \frac{p_0 e^2}{\sigma 6} \quad (4.20)$$

De la même manière, le potentiel à l'interface de contact est :

$$\bar{V}(z = e) = \frac{1}{S_a} \iint_{S_a} V(r, z = e) r dr d\theta \quad (4.21)$$

Avec la surface de contact $S_a = \pi a^2$, nous trouvons :

$$\bar{V}(z = e) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cosh(\alpha_n e) \frac{2}{a \alpha_n} J_1(\alpha_n a) - \frac{p_0 e^2}{2\sigma} \quad (4.22)$$

Enfin, l'expression (4.23) qui décrit la résistance de constriction est trouvée en fonction des paramètres mentionnés précédemment :

$$R_{CL}^c = \frac{e}{3\sigma\pi R^2} + \frac{4R}{\pi\sigma a^2} \sum \frac{J_1^2\left(\frac{\omega_n a}{R}\right) \cosh\left(\frac{\omega_n e}{R}\right)}{\omega_n^3 J_0^2(\omega_n) \sinh\left(\frac{\omega_n e}{R}\right)} \quad (4.23)$$

Le premier terme de cette expression est la résistance 1D de la couche catalytique, c'est-à-dire la résistance électrique lorsque le transfert d'électrons est parallèle à la direction z (perpendiculaire à l'épaisseur). Le second terme, exprimé sous forme de somme infinie, est lié à la résistance supplémentaire provoquée par la constriction des lignes de flux, c'est-à-dire le caractère 3D du transfert d'électrons dans la couche catalytique.

4.3.1.1 Mesure des paramètres

Une étude de l'influence des paramètres sur la résistance de constriction R_{CL}^c a été réalisée. Les paramètres de l'AME utilisé dans ces travaux (AME E300 vendu par Greenerity GmbH) ont été mesurés et inclus dans cette étude. Grâce aux résultats présentés dans le **Chapitre 6**, nous avons déterminé que l'épaisseur de la couche catalytique anodique est de 10 μm (mesuré par microscopie électronique à balayage). Nous avons donc choisi pour cette modélisation de faire varier l'épaisseur de la couche de 2 μm à 22 μm .

La conductivité dans le plan de la couche catalytique a été mesurée à température ambiante en utilisant le montage à 4 fils montré dans la **Figure 4.6**. Un échantillon d'AME a été compressé dans une mini-cellule : du côté anodique, la couche catalytique était en contact avec les 4 fils en platine. Les deux fils externes servent à faire passer le courant, et les deux internes, espacés de 30 mm, permettent de mesurer la chute de tension sur la longueur de l'électrode. Du côté cathodique, l'AME était en contact avec une PTL qui homogénéisait la compression et de l'hydrogène ou de l'air circulait. Ainsi, le potentiel a été mesuré par rapport au potentiel de l'hydrogène.

Donc, deux conductivités ont été mesurées : avec de l'air $\sigma_{\text{air}} = 765 \text{ S m}^{-1}$ et avec hydrogène $\sigma_{\text{H}_2} = 225 \text{ S m}^{-1}$. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles reportées dans la littérature pour l'oxyde d'Iridium bulk, de l'ordre de 10^7 S m^{-1} [21], [179], parce que la résistance électrique est créée essentiellement par les contacts entre les particules. Nous remarquons que à faible potentiel (sous H_2) la conductivité est plus faible qu'à plus fort potentiel (sous O_2) ce qui est en accord avec Weiß *et al.* [111]. En effet, à faible potentiel de l'IrOH est créé, lequel a une plus faible conductivité que l'IrO₂. Il convient de préciser que la pression de serrage appliquée n'a pas d'effet sur la résistance de l'anode dans le plan.

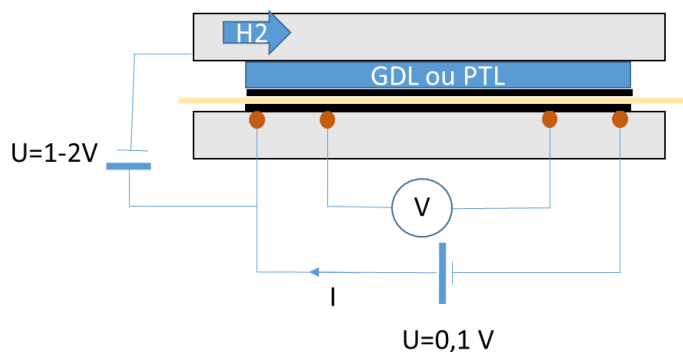


Figure 4.6 Montage de 4 fils utilisé pour mesurer la conductivité de la couche catalytique de l'anode

L'intégralité des paramètres mesurés sont présentés dans le tableau suivant :

Épaisseur de la CL anodique (e)	10 μm
Conductivité de la CL anodique sous H_2 (σ)	225 S m^{-1}
Porosité de la PTL	37 %
Résistance Haute Fréquence (HFR) de référence	200 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$

Tableau 4.2. Valeurs de référence utilisées pour l'estimation de la résistance de constriction

Il convient de noter que la HFR donnée dans ce tableau correspond à une moyenne des résultats obtenus lors des études précédentes en utilisant les mêmes composants et le même serrage.

4.3.1.2 Analyse des résultats

La **Figure 4.7** montre l'évolution de la résistance de constriction (R_{CL}^c) en fonction de la taille des pores (D_p) pour différentes épaisseurs de couche catalytique (e). Ces résultats ont été obtenus à l'aide des paramètres du **Tableau 4.2**.

Pour une valeur donnée de e , la résistance augmente de façon exponentielle avec le diamètre des pores. Comme mentionné dans la section 4.2.2, cela se produit car les électrons doivent suivre un chemin plus long pour atteindre la PTL car les points de contact sont plus éloignés les uns des autres. D'autre part, pour un diamètre de pore donné, la résistance augmente exponentiellement à mesure que l'épaisseur de la couche catalytique diminue. Cela se produit parce que les électrons doivent suivre un chemin plus étroit à l'intérieur de la couche de catalytique si celle-ci devient plus mince.

La **Figure 4.7** montre également la résistance haute fréquence moyenne (HFR) de l'électrolyseur utilisé ici (ligne horizontale). En suivant le profil de $e = 10 \mu\text{m}$, qui est l'épaisseur de la couche catalytique utilisée pour ce travail, nous pouvons voir que R_{CL}^c devient

important par rapport à la HFR pour des diamètres de pores supérieurs à 150 μm , atteignant une valeur de 10%.

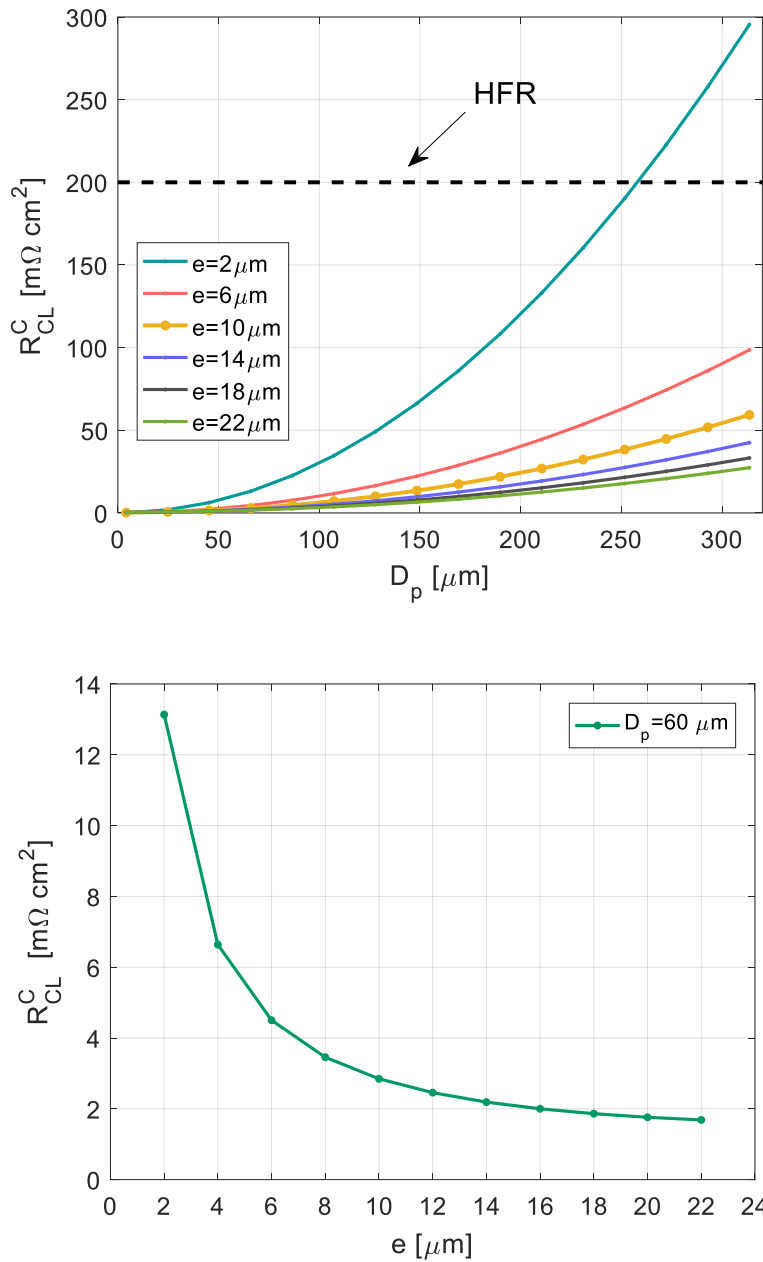


Figure 4.7 a) Évolution de la résistance de constriction en fonction de la taille des pores (D_p) pour différentes épaisseurs de couche catalytique (e). **b)** Évolution de la résistance de constriction pour diamètre des pores de 60 μm .

De ces résultats, nous pouvons conclure que la taille optimale des pores de la PTL dépend non seulement des conditions de travail (densité de courant, pression, température), mais aussi de l'épaisseur et de la conductivité électrique de la couche catalytique. Ainsi, afin de diminuer cette résistance, une optimisation doit être effectuée à la fois sur la couche catalytique et la PTL. Par exemple, si l'épaisseur de la couche catalytique est réduite pour économiser du catalyseur,

ou si sa conductivité électrique est dégradée en raison de l'utilisation d'un catalyseur supporté, la taille des pores de la PTL doit également être réduite.

De plus, cela confirme l'intérêt des travaux récents rapportés dans la littérature qui étudient des PTLs avec un gradient de taille de pores sur l'épaisseur, autrement dit, des PTLs avec une *microporous layer* (MPL) [99]–[102]. Les petits pores de la MPL permettraient d'optimiser le contact électrique avec la couche catalytique en même temps que les grands pores en contact avec la plaque bipolaire permettraient de mieux évacuer l'oxygène et de mieux acheminer l'eau pour la réaction

4.3.2 Résistance due à la couche d'oxyde

Comme mentionné précédemment, la PTL développe normalement une couche mince semi-conductrice d'oxyde (TiO_2) qui crée une résistance supplémentaire entre la PTL et la couche catalytique. Cette résistance dépend également de la porosité et de la pression de serrage de la cellule car plus la pression de serrage est importante, plus la surface de contact est étendue.

Ainsi, afin d'évaluer l'efficacité de cette méthode, nous avons testé des PTLs avec une couche d'or (99.99%) sur la surface en contact avec l'AME. La couche a une épaisseur de $1 \mu\text{m} \pm 10\%$ et celle-ci a été déposée par la société KERDRY en utilisant la technique de dépôt physique en phase vapeur (*physical vapor deposition* - PVD).

Le dépôt a été réalisé sur trois PTLs différentes, les mêmes que présentées dans la section 4.1. Dans ce cas, elles seront appelées: PTL-S+Au, PTL-M+Au, PTL-L+Au. La **Figure 4.8** présente la comparaison entre les courbes de polarisation obtenues avec et sans revêtement en or. Comme attendu, la tension obtenue avec les PTLs revêtues est moins élevée, spécialement pour les hautes densités de courant où la contribution des pertes ohmiques est majeure. Par exemple, il y a eu une diminution de 115 mV à 3.3 A cm^2 dans le cas de la PTL-L+Au, ce qui représente une amélioration de 4.8 %. Quant à la PTL-S+Au et la PTL-M+Au, il y a eu une diminution de 54 mV (2.3 %) et 82 mV (3.5 %) à la même densité de courant, respectivement.

La diminution de la résistance de contact grâce au revêtement, peut être aussi illustrée avec la spectroscopie d'impédance. Dans la **Figure 4.9**, nous pouvons observer la résistance haute fréquence (HFR) de la PTL-M+Au qui diminue de $32 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$.

Malgré ces améliorations de la performance de l'électrolyseur, le potentiel d'oxydation de l'or est aux alentours de 1.6 V. C'est pour cela qu'il y a des doutes sur la stabilité au long terme de ce type de revêtement. Les courbes présentées ici ont été enregistrées juste après la finalisation du protocole de conditionnement de l'AME. Une étude sur la stabilité et vieillissement de ce type de revêtement est présentée dans le **Chapitre 6**.

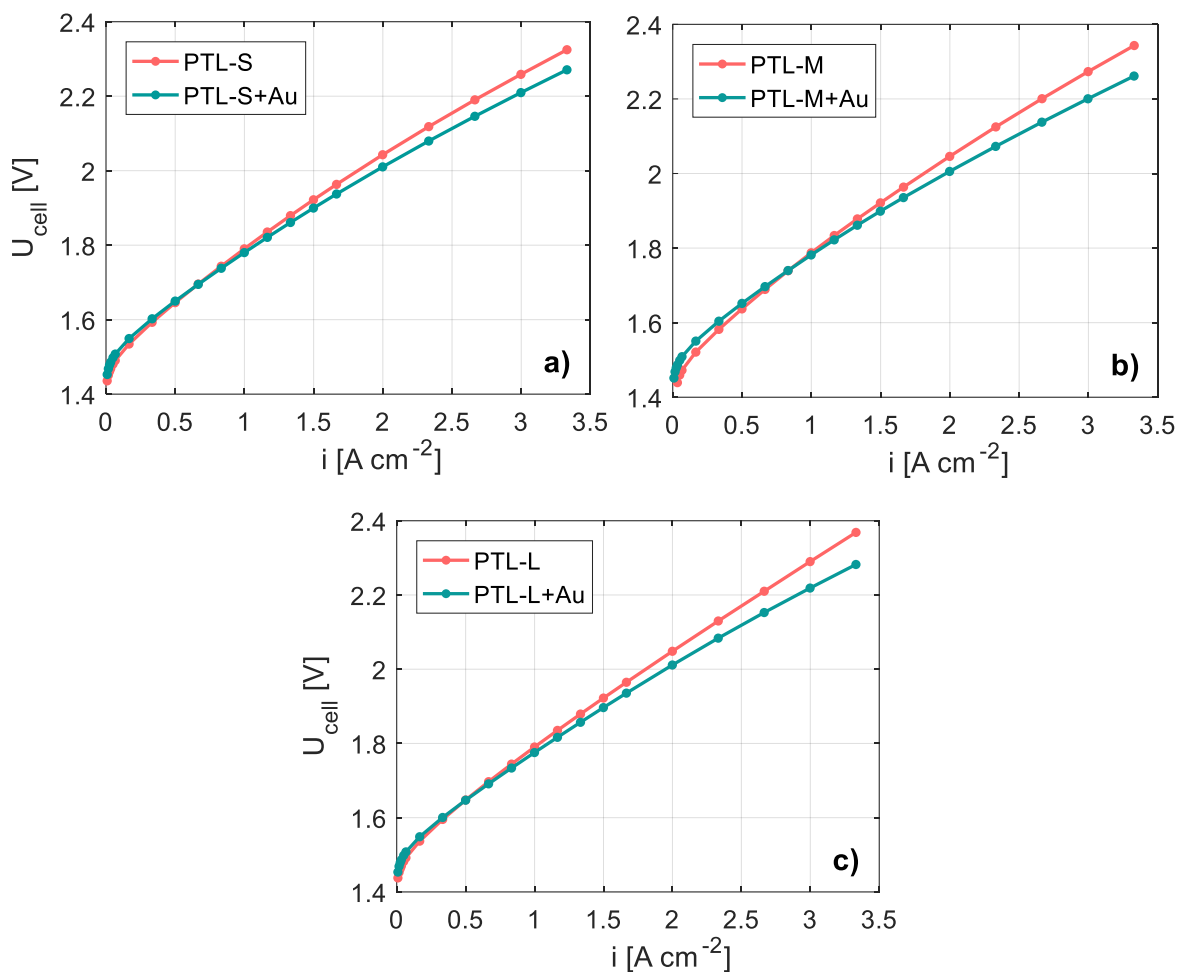


Figure 4.8. Evaluation de la performance de la cellule lorsqu'une couche d'or est déposée sur la PTL pour améliorer le contact avec la couche catalytique. Les courbes ont été enregistrées juste après le protocole de conditionnement avec les paramètres suivants : $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$ et $S = 50$.

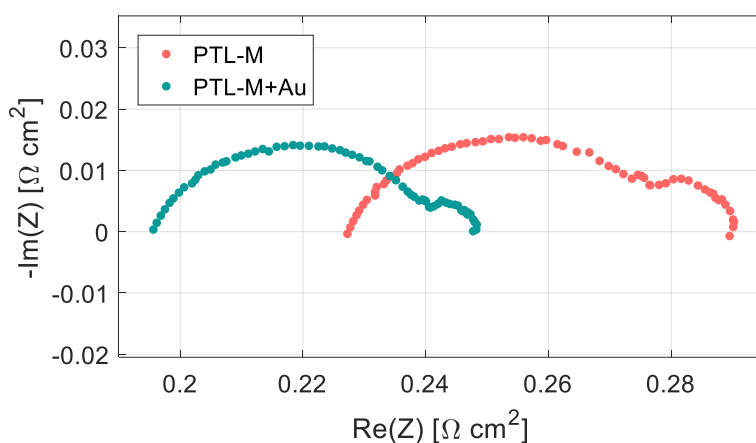


Figure 4.9. Évolution des spectres d'impédance lors qu'une couche d'or est déposée sur la PTL. Les mesures ont été réalisées juste après le protocole de conditionnement pour un fonctionnement à 1 A cm^2 . La fréquence de la perturbation du courant est comprise entre 10 mHz et 10 kHz .

D'autre part, la même couche d'oxyde peut se développer du côté de la plaque bipolaire, cependant la résistance de contact entre la PTL et la plaque bipolaire est moins importante dans le cas des travaux présentés ici puisque les deux sont fabriquées en titane, ce qui garantit un bon contact. Toutefois, certains auteurs ont proposé dans la littérature la fabrication des plaques bipolaires en acier inoxydable afin de réduire les coûts. Dans ce cas, ils proposent de faire des dépôts d'or ou de platine/titane pour protéger l'acier contre la corrosion tout en assurant des bonnes résistances de contact (des valeurs aux alentours de $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ont été rapportés – **Chapitre 1**) [106], [180], [181].

4.4 Problèmes de transport

En plus des expériences sur les trois PTLs (*Large*, *Medium* et *Small*) déjà présentées, une expérience additionnelle a été réalisée avec la PTL-VS (*Very Small* - des pores très petits) afin d'étudier l'impact du problème de transport dans la PTL.

La **Figure 4.10** présente la courbe de polarisation obtenue ainsi qu'une comparaison avec la PTL-S (*Small*). Un phénomène d'hystérésis a été observé lors de la réalisation du cycle de montée-descente uniquement pour la PTL-VS. Seule la partie ascendante du cycle a été prise en compte pour cette comparaison. Le phénomène d'hystérésis est expliqué en détail dans la section suivante.

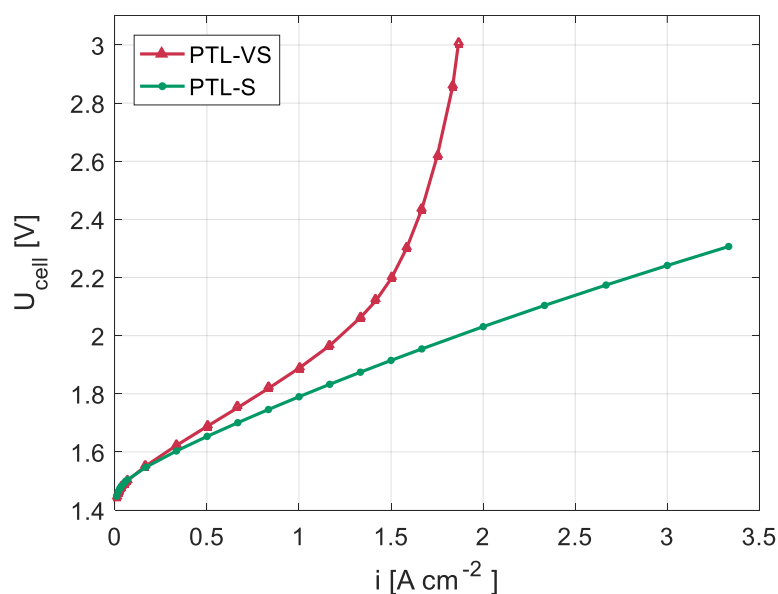


Figure 4.10. Comparaison des courbes des performances en utilisant la PTL-VS et PTL-S. La PTL-VS présente des problèmes de transport. $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$ et $S = 50$

Nous pouvons observer que la tension obtenue avec la PTL-VS est très élevée dans la majeure partie de la plage de densité de courant. De plus, le comportement n'est plus linéaire mais la tension augmente de manière accélérée avec la densité de courant, ce qui met en

évidence la présence de problèmes de transport. C'est pourquoi l'augmentation de la tension a été limitée à 3 V afin de limiter la dégradation au cours de l'expérience.

Ces problèmes de transport sont expliqués par la saturation en oxygène de l'électrode. En effet, le taux de production d'oxygène augmente proportionnellement à la densité de courant selon la loi de Faraday, ce qui produit une saturation, en particulier lorsque la PTL à de très petits pores est utilisée. En conséquence, le transfert d'eau depuis les canaux de la plaque bipolaire vers les sites catalytiques est gêné par le flux à contre-courant de l'oxygène qui doit être évacué, empêchant ainsi la réaction d'électrolyse.

Ce phénomène s'est accentué autour de 1.85 A cm^{-2} , où la courbe de polarisation est devenue presque verticale. Ce point peut être défini comme la « densité de courant limite », i_{lim} et représente le courant maximal que la réaction peut fournir. Cela signifie que la réaction ne peut pas se produire au-delà de ce point, car il n'y a pas assez d'eau qui arrive à l'électrode. La tension augmente donc à cause de la résistance au transport.

L'apparition de limitations de transport entraîne une grande perte d'efficacité. En outre, la compréhension de ce type de problème joue un rôle important dans la conception des prochaines générations de cellules PEM et dans l'augmentation de la densité de courant de fonctionnement. C'est pour cela que dans les prochaines sous-sections, nous réaliserons une caractérisation plus précise.

4.4.1 Hystérésis des courbes de polarisation

Les deux courbes de polarisation enregistrées au cours du cycle de montée-descente avec la PTL-VS sont présentées dans la **Figure 4.11**. La courbe ascendante est présentée en rouge et la descendante en gris.

Ce test met en évidence l'existence d'une hystérésis entre les deux courbes puisque le potentiel à la descente est plus élevé. Par exemple à 1.5 A cm^{-2} , la tension de cellule mesurée pour la courbe descendante est de 2.81 mV alors celle mesurée pour la courbe ascendante est de 2.29 mV. Cela peut s'expliquer à la fois par le processus d'imbibition et de drainage dans le PTL [182]:

- Le drainage est le processus de diffusion dans un milieu poreux d'une phase non-mouillante qui déplace une phase mouillante. Si au début de ce processus nous considérons que la phase mouillante est continue, elle sera progressivement déconnectée et une partie de celle-ci restera piégée, ce qui bloquera la jonction entre certains pores. Par conséquent, si nous considérons que la PTL était saturée en eau avant de commencer la mesure, la courbe ascendante (rouge) peut donc être associée à un processus de drainage. Ainsi, lorsque la densité de courant a augmenté, le gaz a remplacé l'eau jusqu'à atteindre la

densité de courant limite, ce qui a entraîné une forte augmentation de la tension de la cellule. À ce stade, nous supposons que la PTL était principalement saturée en oxygène.

- D'autre part, l'imbibition est la diffusion dans un milieu poreux d'une phase mouillante qui déplace une phase non-mouillante. Dans ce cas, une partie de la phase non-mouillante sera piégée, ce qui empêchera le liquide d'occuper tous les pores. Ainsi, la courbe descendante (grise) peut être associée à un processus d'imbibition puisque la quantité d'oxygène à évacuer diminue et l'eau commence à saturer la PTL progressivement.

Cependant, lorsque les processus de drainage et d'imbibition se répètent de manière consécutive, comme cela a été fait pour les courbes de la **Figure 4.11**, une hystérésis de saturation apparaît [182]. Cela veut dire que l'état de saturation en eau que la PTL avait juste avant le drainage n'est pas récupéré après imbibition en raison de bulles d'oxygène emprisonnées à l'intérieur. Ainsi, l'eau a plus de difficulté à atteindre la couche catalytique qu'à l'état initial, ce qui explique pourquoi la tension de la courbe grise est plus élevée.

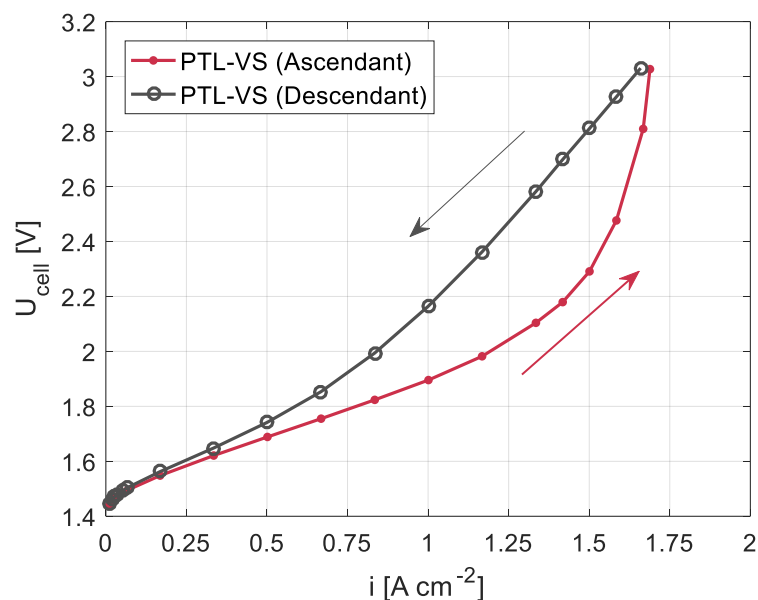


Figure 4.11. Hystérésis obtenue entre les deux courbes de polarisation en utilisant la PTL-VS. $T = 60^\circ C$, $P = 1\ bar$ et $S = 50$

4.4.2 Influence de la pression sur les problèmes de transport

Afin d'étudier l'influence de la pression, nous avons changé ce paramètre entre la pression atmosphérique (1 bar) et 6 bar de manière équilibrée entre l'anode et la cathode. Les courbes de polarisation obtenues sont présentées par la **Figure 4.12**. Nous avons utilisé la même procédure ici, en réglant la température de la cellule à $60^\circ C$ et en maintenant la stœchiométrie de l'eau à 50. En raison du phénomène d'hystérésis pour la PTL-VS décrit à la section 4.4.1, seules les courbes ascendantes du cycle ont été prises en compte.

Les courbes enregistrées montrent que la pression de fonctionnement a une influence très importante sur le transport gaz/eau à travers la PTL et affecte directement la réponse en tension de la cellule d'électrolyse. La tension de la cellule s'est avérée inférieure lors de l'augmentation de la pression. Par exemple, à 1.75 A cm^{-2} , il y a eu une notable réduction de 300 mV lorsque la pression est passée de la pression ambiante à 6 bars.

Cependant, un comportement inverse a été observé à de faibles densités de courant, où la tension de la cellule s'est avérée légèrement plus élevée quand la pression de fonctionnement a augmenté. Par conséquent, l'effet de pression sur la thermodynamique de la réaction décrit par l'équation de Nernst a prédominé aux faibles densités de courant, comme décrit précédemment dans la section 4.2. Par exemple, à $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, il a été constaté que la tension est plus élevée de 40 mV lorsque la cellule fonctionne à 6 bar au lieu de la pression atmosphérique.

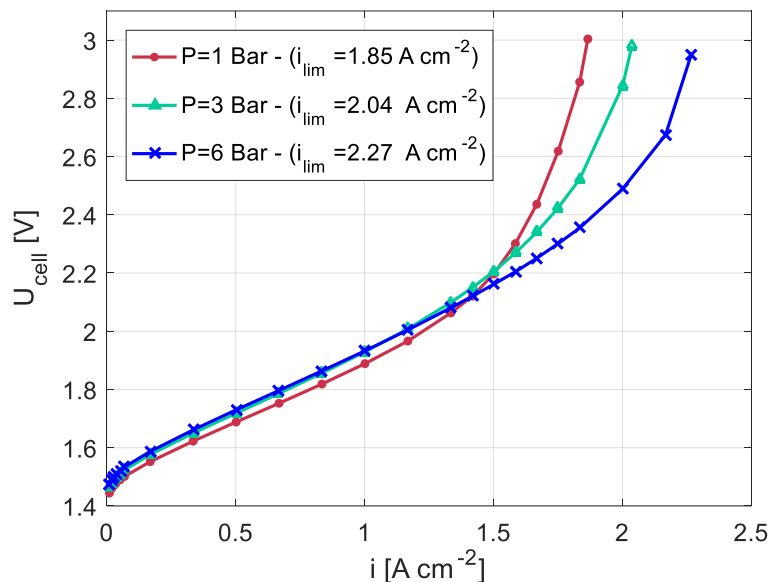


Figure 4.12. Courbes de polarisation en utilisant la PTL-VS qui mettent en évidence l'influence de la pression sur les problèmes de transport – $T=60^{\circ}\text{C}$, $S=50$.

De même, la pression de fonctionnement a un impact sur la densité de courant limite. En effet, la densité de courant limite était de 1.85 A cm^{-2} lorsque la cellule fonctionnait à la pression atmosphérique, mais elle a progressivement évolué vers des valeurs plus élevées en augmentant la pression de fonctionnement, atteignant une valeur de $2,27 \text{ A cm}^{-2}$ à 6 bar. Ainsi, une augmentation de 22% a été obtenue avec cette variation de la pression.

L'amélioration de la densité de courant limite, ainsi que la réduction de la tension de la cellule pour une densité de courant donnée, résultent de la diminution du volume des bulles d'oxygène causée par l'augmentation de la pression. Ensuite, la saturation de la PTL est réduite et l'expulsion de gaz est facilitée, laissant plus d'espace disponible pour que l'eau atteigne les sites catalytiques.

La **Figure 4.13** montre que la densité de courant limite augmente de manière quasi linéaire en fonction de la pression pour deux températures testées : 60 °C et à 80 °C. De plus, pour une pression donnée, la densité de courant limite augmente avec la température, ce qui donne une plage de travail plus large à la cellule d'électrolyse. En fait, la viscosité de l'eau diminue lorsque la température augmente, ce qui améliore le transfert d'eau à travers la PTL. Cette amélioration se produit même si le débit de gaz augmente en raison d'une pression de vapeur saturante plus grande et d'une densité moins élevée.

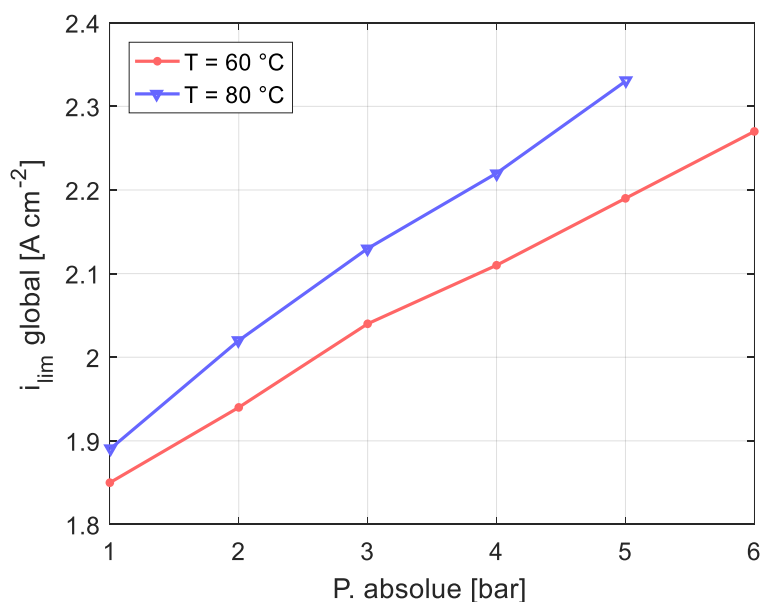


Figure 4.13. Évolution du courant limite en fonction de la pression et de la température.

4.4.2.1 Influence de la pression sur les mesures de spectroscopie

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée afin d'analyser le comportement de l'AME face aux problèmes de transport. Le test a été réalisé autour d'une densité de courant de $1.5\ A\ cm^{-2}$ avec une amplitude de 10%, en imposant des fréquences entre 10 mHz et 10 kHz.

La **Figure 4.14** montre les spectres obtenus en augmentant la pression entre la pression atmosphérique et 6 bars. La résistance haute fréquence (HFR) est associée à la résistance électrique de toute la cellule d'électrolyse (**Chapitre 5**). Compte tenu du fait que tous les tests ont été effectués pour le même assemblage et pour les mêmes conditions de courant, nous considérons que la résistance de contact entre les composants métalliques reste constante et que, par conséquent, seule la variation de la conductivité de la membrane et du ionomère a affecté les résultats.

Une diminution de la HFR a été observée lorsque la pression a augmenté, entraînant une réduction totale de $220\ m\Omega\ cm^2$ sur toute la plage des pressions testées. Cette réduction

s'explique par l'amélioration de la conductivité de la membrane grâce à une meilleure humidification à 6 bars. Ceci est dû à un meilleur acheminement de l'eau à travers la PTL comme démontré dans la sous-section précédente.

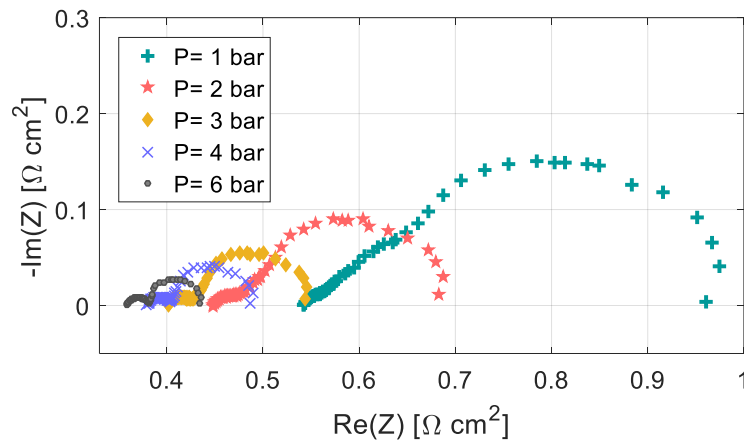


Figure 4.14. Évolutions des résistances basse et haute fréquence en fonction de la pression.

4.4.3 Caractérisation locale des problèmes de transport

La distribution de la densité de courant le long de la cellule d'électrolyse (ou profil local) a été mesurée à l'aide de la cathode segmentée. Deux tests ont été réalisés en changeant l'orientation de la PTL-VS. Pour faire ceci, nous avons nommé les extrémités de la PTL avec les lettres « *m* » et « *n* ».

- **Premier test (orientation $m \rightarrow n$):**

Pour ce premier test, l'extrémité « *m* » a été placée à l'entrée de l'électrolyseur et l'extrémité « *n* » à sa sortie. Il convient de noter ce test correspond à celui présenté à la **Figure 4.10**, c'est-à-dire que la même orientation de la PTL-VS a été utilisée.

La **Figure 4.15a** montre deux profils de distribution différents: le profil en noir a été enregistré pour une densité de courant globale de 1 A cm^{-2} , et le profil en bleu a été enregistré lorsque la densité de courant limite globale a été atteinte (1.85 A cm^{-2}), c'est-à-dire lorsque la tension de la cellule a fortement augmenté pour atteindre les 3 V (**Figure 4.10**).

Nous pouvons constater qu'à 1 A cm^{-2} , le profil est relativement plat le long de la cellule. Cependant, le profil est devenu hétérogène lorsque les limitations de transport de matière sont devenues prédominantes et que la densité de courant limite a été atteinte. Ainsi, il a été constaté que la densité de courant locale se stabilise autour de $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ dans la zone d'entrée (segments 1 à 6), alors qu'elle dépasse les 2 A cm^{-2} dans la zone de sortie.

Cette distribution hétérogène apparaît plus clairement avec les courbes de polarisation locales du segment 1 (entrée) et du segment 20 (sortie), tracées sur la **Figure 4.15b**. En accord

avec les profils de densité de courant, il ressort de ces courbes que les limitations de transport sont plus importantes à l'entrée qu'à la sortie. Ainsi, ces résultats suggèrent que le transport des gaz/eau et de charges électriques à travers la PTL-VS n'est pas homogène entre l'entrée et la sortie de la cellule d'électrolyse.

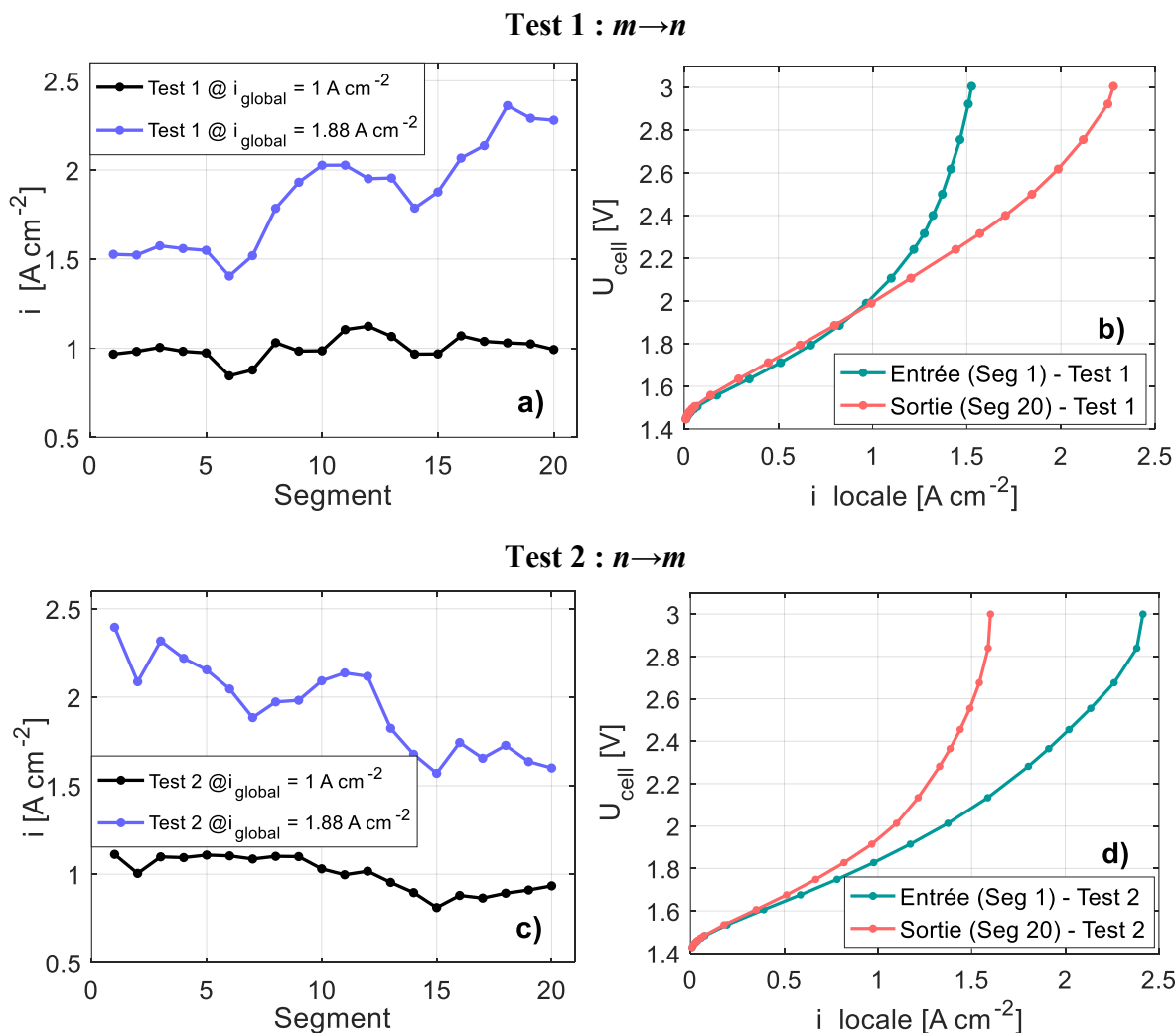


Figure 4.15. a) et c) : Profils de densité de courant mesurés avec la PTL-VS en changeant l'orientation. b) et d) : courbes de polarisations des segments 1 et 20. $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$ et $S = 50$

Dedigama *et al.* [157] ont suggéré que ces types d'hétérogénéités liées aux problèmes de transport peuvent être causées par une augmentation du taux de turbulence vers la sortie de la cellule. Le taux de vide et la vitesse sont plus élevés à la sortie, et ceci combiné à la coalescence des bulles engendre une turbulence qui aiderait à mieux évacuer les gaz des derniers segments.

Cependant, les propriétés de la PTL peuvent aussi influencer les hétérogénéités. C'est pourquoi un second test avec la même PTL-VS a été effectué afin d'analyser son influence sur les problèmes de transport locaux.

• **Second Test (orientation $n \rightarrow m$):**

Une nouvelle expérimentation a été réalisée après démontage et remontage de la cellule et avec un nouvel AME. Pour ce deuxième test, l'orientation de PTL-VS a été inversée : l'extrémité « n » a été placée à l'entrée, et l'extrémité « m » a été placée à la sortie de la cellule.

La **Figure 4.15c** présente le profil de distribution lorsque la densité de courant limite globale est atteinte et la **Figure 4.15d** présente les courbes de polarisation locale des segments 1 et 20. Nous pouvons constater que le comportement s'est inversé par rapport au premier test. Selon la nouvelle orientation de la PTL-VS, la densité de courant limite est plus basse à l'entrée que à la sortie. Cela implique que les limitations de transport sont donc plus importantes dans la zone de sortie, comme le montrent les courbes de polarisation locales.

4.4.4 Caractérisation locale de la PTL-VS

Les résultats présentés dans la sous-section précédente démontrent donc que la PTL-VS influence les hétérogénéités détectées sur la distribution de courant. De ce fait, nous avons réalisé une caractérisation locale de la PTL. Pour ce faire, la PTL a été découpée en 20 morceaux de $1.5 \times 1 \text{ cm}^2$, suivant les mêmes dimensions des segments de la cellule d'électrolyse. Ensuite, la perméabilité et la porosité (totale) de chaque segment ont été mesurées et tracées sur la **Figure 4.16** et la **Figure 4.17** respectivement. Dans ces figures le segment 1 correspond à l'extrémité « m » et le segment 20 correspond à l'extrémité « n ».

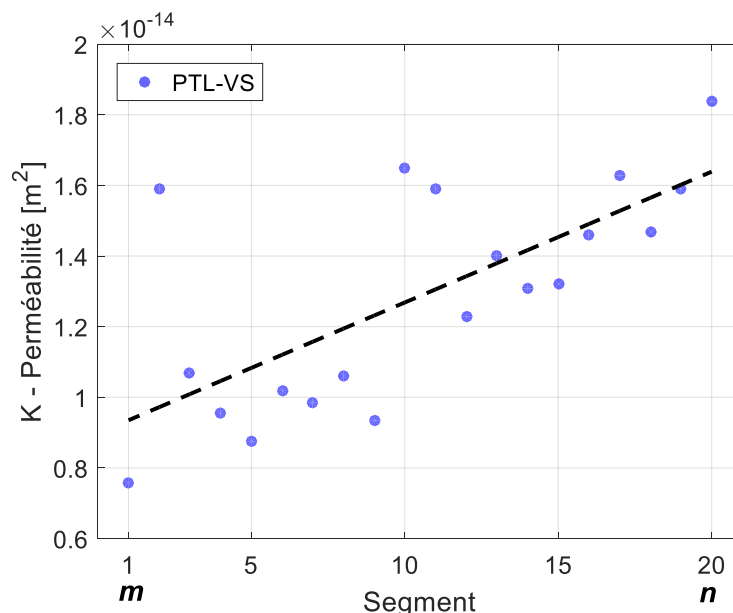


Figure 4.16. Perméabilité locale le long de la PTL-VS (20 segments). Segment 1 = extrémité « m » et Segment 20 = « n ».

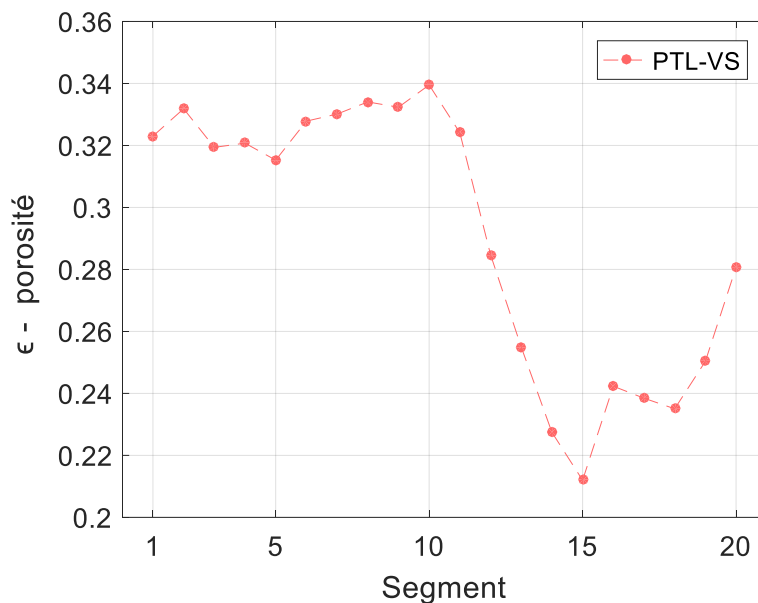


Figure 4.17. Porosité locale le long de la PTL-VS (20 segments). Segment 1 = extrémité « m » et Segment 20 = « n ».

Ces mesures ont révélé que les propriétés de la PTL-VS n'étaient pas homogènes entre les deux extrémités. Nous pouvons observer comme la perméabilité augmente progressivement entre l'entrée et la sortie, passant d'environ $0.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ à $1.6 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, tandis que la porosité décroît de 33% pour les 10 premiers segments jusqu'à 24% pour les derniers segments.

Ainsi, ces variations de la perméabilité et de la porosité sont en accord avec la densité de courant hétérogène observée lors de l'apparition des problèmes de transport. En effet, la faible perméabilité de la zone proche à l'extrémité « m » indique que la PTL a une faible capacité à transporter le gaz/eau. De plus, la porosité plus élevée de cette zone diminue la surface de contact avec la couche catalytique, ce qui crée une résistance de contact plus élevée.

Par conséquent, nous pouvons conclure que les hétérogénéités observées lors de l'apparition des limitations de transport, sont principalement une conséquence des variations des propriétés (porosité et perméabilité) le long de la PTL-VS.

Ces variations des propriétés sont inhérentes au processus de fabrication des milieux poreux. Ainsi, cela suggère que la nature hétérogène des milieux poreux utilisés dans les électrolyseurs industriels peut jouer un rôle fondamental dans la performance et la distribution de la densité de courant.

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, 4 PTLs fabriquées à partir de poudre de titane frittée ont été comparées en fonction de leurs caractéristiques structurales, telles que la taille moyenne des pores et la porosité, ainsi qu'en fonction de leur influence sur la performance de la cellule d'électrolyse.

Les meilleurs résultats ont été trouvés pour une PTL avec une taille de pore moyenne de 10 μm et une porosité de 31%. Les meilleures performances ont été obtenues grâce à une résistance de contact plus faible avec la couche catalytique, en particulier à des densités de courant élevées, où la tension de la cellule était d'environ 100 mV inférieure à la tension obtenue pour une PTL avec une taille de pore moyenne de 60 μm et une porosité de 37%.

De plus, un modèle de résistance de constriction entre la couche catalytique et le PTL a été proposé. Ce modèle a démontré que la taille optimale des pores de la PTL dépend non seulement de l'état de fonctionnement de l'électrolyseur, mais également de l'épaisseur et de la conductivité électrique de la couche catalytique. De la même manière, l'influence d'un revêtement en or sur la PTL a été analysée, ce qui a mis en évidence une amélioration de la résistance de contact avec la couche catalytique.

En outre, des limitations de transport de gaz/eau ont été obtenues lors de l'utilisation d'une PTL avec une taille moyenne de pore de 3 μm . Il a été démontré que l'augmentation de la pression de fonctionnement réduit les effets des limitations de transport et augmente la plage de densité de courant limite car la pression réduit la taille des bulles d'oxygène, ce qui facilite leur expulsion et laisse plus d'espace disponible pour l'arrivée d'eau à la couche catalytique. De plus, une caractérisation locale de ces problèmes a été réalisée à l'aide de la cellule d'électrolyse segmentée. Ainsi, une distribution hétérogène du profil de densité de courant entre l'entrée et la sortie a été trouvée, due aux propriétés variables de la PTL le long de la cellule.

Chapitre 5

Hétérogénéités de température, courant et tension le long de la cellule

L'électrolyse est un procédé électrochimique endothermique, ce qui veut dire qu'il faut apporter de la chaleur pour réaliser cette réaction. Cependant, quand la tension de chaque cellule d'électrolyse dépasse le potentiel thermoneutre (1.48 V dans les conditions standards), la chaleur nécessaire à la réaction est apportée par les pertes et le surplus doit être évacué afin de maintenir la température de fonctionnement constante.

Cette chaleur est conduite au travers de la PTL, puis évacuée par l'excès d'eau qui circule à l'anode, et dans la plupart des cas, à la cathode aussi. Ainsi, la température de l'eau augmente entre l'entrée et la sortie. Du fait de la résistance thermique de la PTL, la température de la membrane est plus élevée que celle de l'eau. Généralement seule la température de la sortie de l'électrolyseur peut être mesurée. C'est une des raisons pour laquelle dans l'industrie les électrolyseurs fonctionnent à une température basse, d'environ 60 °C, afin d'assurer la durabilité de la membrane.

Si l'écart entre la température de l'eau et de la membrane était caractérisé en fonction des conditions de fonctionnement, il serait alors possible de réduire la marge de sécurité et d'augmenter la température moyenne de fonctionnement des électrolyseurs, et par conséquent leur performance. Nous proposons ici une nouvelle méthode pour caractériser la température de la membrane basée sur la variation de sa résistance protonique en fonction de la température.

Nous présentons également des tests menés en imposant deux températures différentes à l'entrée et à la sortie de la cellule. Ainsi, nous étudions l'influence des hétérogénéités de température sur la distribution de la densité de courant en utilisant la cellule segmentée.

5.1 Propriétés de la membrane

Les propriétés des membranes Nafion, telles que la conductivité protonique et l'absorption d'eau, sont directement liées à la température. Par conséquent, la compréhension du comportement de ses propriétés est fondamentale pour l'approche proposée ici qui cherche à déterminer la température de la membrane.

5.1.1 La teneur en eau

La teneur en eau est un moyen de caractériser l'absorption d'eau de la membrane. Celle-ci est représentée par le paramètre adimensionnel λ_m qui est défini par le rapport entre la quantité de molécules d'eau absorbées (n_{H_2O}) et la quantité des groupements sulfonates SO_3^- ($n_{SO_3^-}$):

$$\lambda_m = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (5.1)$$

La teneur en eau peut aussi être exprimée en fonction du poids équivalent EW [$g \text{ mol}^{-1}$] (Chapitre 1), la densité de la membrane à l'état sec ρ_{dry} [$g \text{ m}^{-3}$] et la concentration des molécules d'eau dans la membrane c_{H_2O} [mol m^{-3}]:

$$\lambda_m = \frac{EW}{\rho_{dry}} c_{H_2O} \quad (5.2)$$

Pour les membranes équilibrées avec de la vapeur d'eau, comme dans le cas d'une pile à combustible, la teneur en eau augmente avec l'humidité relative λ_m^{vap} et diminue avec la température [156]. Par exemple, les deux expressions suivantes sont trouvées dans littérature pour le Nafion 117 à 30 °C [183] et à 80 °C [184] :

$$\lambda_{m,30^\circ C}^{vap} = 0.043 + 17.81RH - 39.85RH^2 + 36RH^3 \quad (5.3)$$

$$\lambda_{m,80^\circ C}^{vap} = 0.3 + 10.8RH - 16RH^2 + 14.1RH^3 \quad (5.4)$$

Cependant, dans le cas d'un électrolyseur, pour des conditions standards de fonctionnement, la membrane est toujours exposée à l'eau liquide. Dans ces conditions, la teneur en eau λ_m^l est supérieure à celle obtenue en présence de vapeur saturée λ_m^{vap} ($RH = 1$). Ce phénomène est connu comme le paradoxe de Schroeder [185], [186].

La teneur en eau λ_m^l change aussi avec la température de l'eau comme démontré par quelques auteurs. La **Figure 5.1** montre une compilation des résultats trouvés dans la littérature [44]. Hinatsu et al. [184] ont caractérisé ce paramètre entre 25 °C et 130 °C pour des membranes Nafion 117 en fonction du protocole de prétraitement appliqué. Les auteurs ont trouvé que pour une membrane prétraitée par séchage à 80 °C (*N-form*), la teneur en eau est

légèrement supérieure à celle d'une membrane prétraitée à 105 °C (*S-form*) pour les températures inférieures à 110 °C. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Yoshitake et al. [187] et Parthasarathy et al. [188]. D'après ces résultats, deux équations ont été proposées:

$$N\text{-form} : \lambda_m^l = 9.38 + 0.138(T_m - 273) \quad (5.5)$$

$$S\text{-form} : \lambda_m^l = 10 + 1.84 \cdot 10^{-2}(T_m - 273) + 9.90 \cdot 10^{-4}(T_m - 273)^2 \quad (5.6)$$

Zawodzinki et al. [186] ont aussi trouvé des résultats similaires pour une membrane avec un prétraitement *S-form*. De plus, les auteurs ont reporté que λ_m^l reste quasiment constante aux alentours de 21 pour un séchage à la température ambiante.

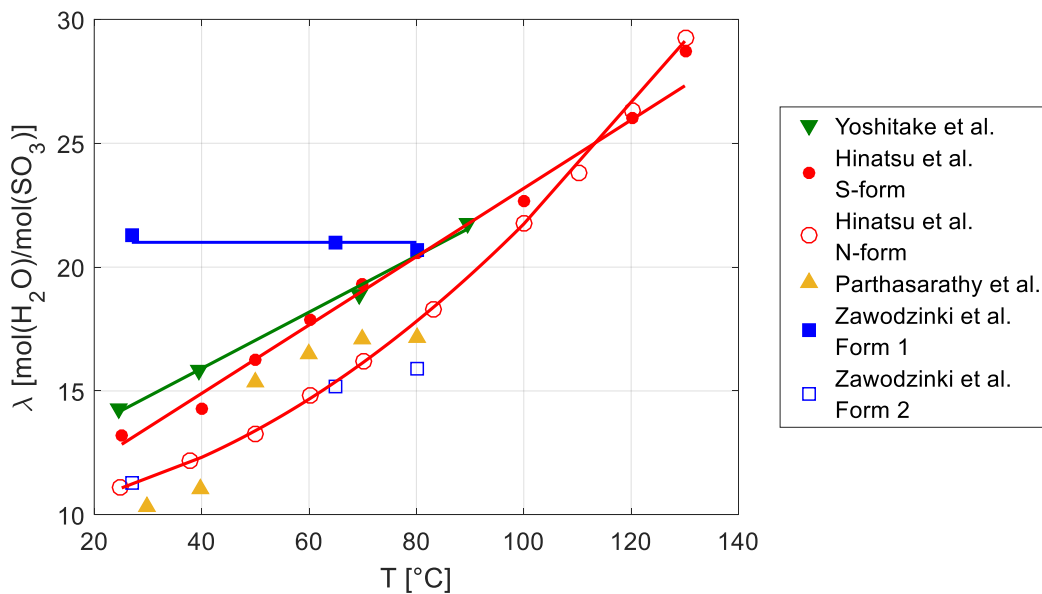


Figure 5.1. Compilation des valeurs reportées dans la littérature de la teneur en eau en fonction de la température [44]

Ces expressions montrent la dépendance de la teneur en eau à la température. Cependant, pour la suite de ce chapitre cette dépendance sera prise en compte implicitement par la variation de la résistance haute fréquence (HFR) (équation 6.11).

5.1.2 Conductivité protonique

La conductivité protonique des membranes Nafion σ_m [S cm⁻¹] dépend directement de la teneur en eau et de la température. Cette dépendance est généralement décrite par une loi d'Arrhenius [183], [189]–[193]:

$$\sigma_m = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_m}\right) \quad (5.7)$$

Où A [S cm^{-1}] est le paramètre qui dépend de la teneur en eau (λ_m^l), E_A [J mol^{-1}] est l'énergie d'activation pour la conduction ionique, R [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] est la constante des gaz parfaits et T_m est la température de la membrane. Ces paramètres dépendent également du prétraitement de la membrane comme expliqué ci-dessus pour la teneur en eau. Kopitzke et al. [194] ont mesuré la conductivité pour une membrane prétraitée avec de l'eau bouillante en trouvant les paramètres suivants : $E_A = 7829 \text{ J mol}^{-1}$ et $A = 2.29 \text{ S cm}^{-1}$.

Zawodzinski et al. [186] ont mesuré la conductivité des membranes Nafion 117 prétraitées à la température ambiante en fonction de la teneur en eau (entre 2 et 22) à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et ont indiqué que la conductivité augmentait linéairement. De plus, les auteurs ont mesuré la conductivité pour une teneur en eau constante ($\lambda_m^l = 22$) dans une plage de température entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats trouvés sont similaires à ceux reportés par Kopitzke et al.

L'une des expressions les plus utilisées dans la littérature et celle proposée par Springer et al. [183] :

$$\sigma_m = (0.005139\lambda - 0.00326) \exp\left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_m}\right)\right]; \text{ pour } \lambda > 1 \quad (5.8)$$

La **Figure 5.2** présente une compilation des résultats trouvés dans la littérature faite par Hiroshi et al. [44].

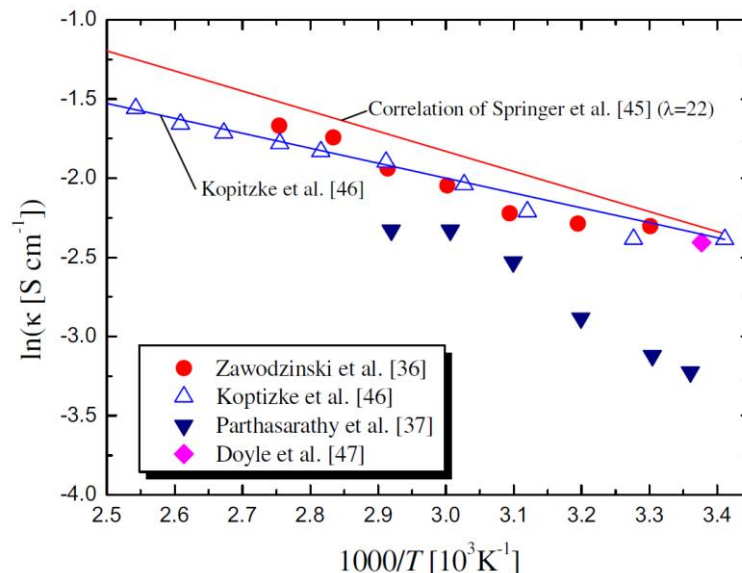


Figure 5.2. Compilation des valeurs reportées dans la littérature de la conductivité protonique en fonction de la température [44].

5.1.2.1 Mesure expérimentale de la conductivité protonique :

Dans le cas des travaux présentés ici, la membrane est intégrée dans l'électrolyseur. Par conséquent, la conductivité protonique ne peut pas être mesurée directement. Cependant, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) a été utilisée pour mesurer la résistance protonique R_m [$\Omega \text{ cm}^2$]. La relation entre la résistance et la conductivité est donnée par l'épaisseur de la membrane (e_m) :

$$R_m(T_m) = \frac{e_m}{\sigma_m(T_m)} \quad (5.9)$$

En utilisant la Loi d'Arrhenius de la conductivité protonique, cette équation devient :

$$R_m(T_m) = \frac{e_m}{A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_m}\right)} \quad (5.10)$$

Plus précisément, l'EIS permet de mesurer la Résistance Haute Fréquence (HFR) qui représente la résistance de la cellule d'électrolyse sans la contribution des électrodes (Chapitre 2).

La HFR est composée de la résistance ohmique des matériaux R_{com} , de la résistance de contact entre eux R_{con} , ainsi que de la résistance protonique de la membrane $R_m(T_m)$. Une manière simplifiée de la représenter est :

$$HFR(T_m) = R_{com} + R_{con} + R_m(T_m) \quad (5.11)$$

La résistance ohmique des métaux évolue linéairement en fonction de la température, mais cette évolution est donnée par des coefficients de l'ordre de $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ce qui indique que la variation de R_{com} peut être négligée dans la plage de températures de l'électrolyseur [195], [196]. D'autre part, la résistance de contact R_{con} peut changer du fait de la dilatation thermique. Nous ferons l'hypothèse que cette variation des résistances de contact en fonction de la température est négligeable. Par conséquent, si la température de l'électrolyseur change et que la HFR change également, nous pouvons induire que cela est dû à la variation de la résistance de la membrane $R_m(T_m)$.

Comme nous pouvons en déduire de l'équation (2.1), la résistance protonique diminue lorsque la température augmente parce que la teneur en eau et la conductivité protonique augmentent.

5.2 Technique de mesure de la température de la membrane

Une nouvelle méthode est proposée pour déterminer la température de la membrane en fonction de la densité de courant en utilisant la dépendance de sa résistance protonique à la température, comme expliquée précédemment. Cette méthode est appliquée en deux étapes décrites ci-dessous en mesurant la HFR.

5.2.1 Première étape: étalonnage de la HFR avec température contrôlée

Lors de la première étape, désignée comme « étape d'étalonnage », l'évolution de la HFR est mesurée lorsque la température de la cellule et de l'eau change de manière contrôlée avec le bain thermostaté. Ainsi, l'évolution de la HFR révèle le changement de la conductivité de la membrane par l'effet de la température (Chapitre 2).

Pour assurer la fiabilité des résultats issus de cette étape d'étalonnage, il faut répondre à deux critères :

- Il faut que la température de la cellule soit homogène. C'est pourquoi un temps de 1 heure est laissé après chaque changement de température, nous pouvons ainsi assurer que tous les composants sont à la même température, y compris la membrane
- Il faut mesurer la HFR à un potentiel proche du potentiel thermo-neutre ($U_{\text{ther}}=1.48$ V) pour éviter que la réaction ne produise un surplus de chaleur susceptible d'introduire un biais dans les résultats en changeant la température de l'eau et de la membrane entre l'entrée et la sortie. C'est pourquoi une densité de courant de 0.066 A cm⁻² ($U_{\text{cell}} = 1.57$ V) a été choisie. Pour améliorer la qualité du signal à cette faible intensité, les mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées à une amplitude de 25% entre 10 mHz et 10 kHz.

Grâce à la cathode segmentée de la cellule utilisée pour ces travaux, les mesures de spectroscopie ont été réalisées de manière localisée entre l'entrée et la sortie de la cellule pour une variation contrôlée de la température entre 55 °C et 80 °C.

La **Figure 5.3b** montre la température moyenne de l'eau à l'entrée et la sortie de la cellule sur les 10 dernières minutes de chaque point de l'étape d'étalonnage. Comme nous pouvons le voir, la température est homogène le long de la cellule et elle est contrôlée avec précision puisque les différences par rapport à la consigne ne dépassent pas les ± 1 °C. Il faut noter que l'eau du bain thermostaté circule à travers les plaques externes de la cellule, nous pouvons ainsi conclure qu'elles se trouvent à la même température que l'eau qui circule dans les canaux. Par conséquent, le critère d'homogénéité des composants et d'entrée-sortie est respecté.

La **Figure 5.3a** présente l'évolution de la HFR des segments 1, 5, 10, 15 et 20 lors de l'étape d'étalonnage. La moyenne entre la température d'entrée et de sortie de l'anode a été utilisée pour plus de précision. Une diminution de la HFR est observée avec l'augmentation de

la température. Comme attendu, cette diminution montre que la résistance de la membrane $R_m(T_m)$ diminue parce que celle-ci est plus chaude et que la conductivité protonique augmente. Néanmoins, il convient de noter que ces valeurs ne représentent pas la résistance de la membrane car elles tiennent également compte de la résistance de contact, comme expliqué précédemment.

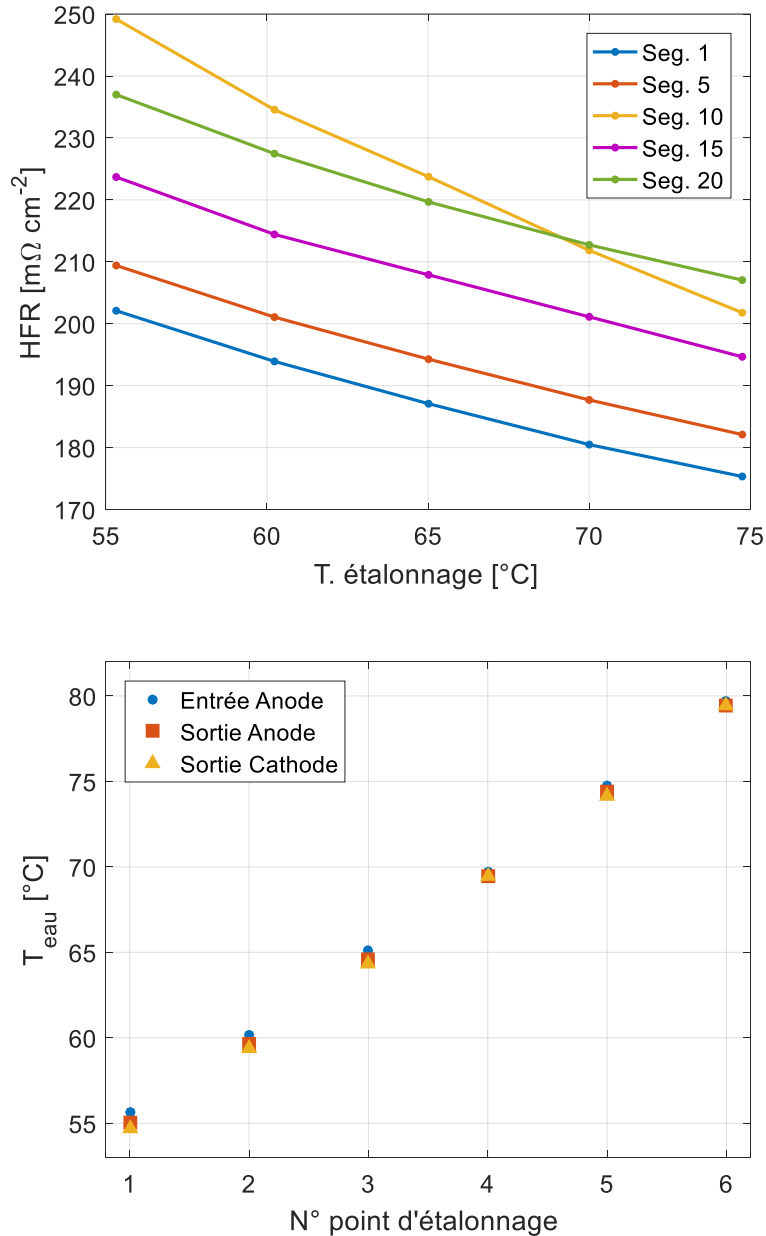


Figure 5.3. a) Étape d'étalonnage : variation de la résistance haute fréquence en fonction de la température contrôlée de l'électrolyseur (la température moyenne entre l'entrée et la sortie a été utilisée). Densité de courant 0.066 A cm^{-2} . b) Température d'entrée et de sortie de l'eau pour chaque point d'étalonnage

D'après les équations (5.10) et (5.11), nous pouvons en déduire que la diminution de la HFR suit l'inverse de l'expression d'Arrhenius utilisée pour décrire la conductivité protonique.

Cependant, dans la plage de températures testées, cette diminution est constante et quasi linéaire.

C'est pourquoi, de manière à simplifier le calcul, une régression linéaire a été choisie pour trouver une expression qui permet de calculer la température de la membrane en fonction de la HFR.

$$T_m(HFR) = a \cdot HFR + b \quad (5.12)$$

Cette expression issue de l'étalonnage permettra de calculer la température de la membrane lors du fonctionnement normal en utilisant l'EIS.

Le **Tableau 5.1** présente les coefficients calculés pour les mêmes segments présentés dans la figure précédente. Cependant, la même procédure a été appliquée aux 20 segments afin d'avoir un suivi localisé de la température.

Segment	a [$^{\circ}\text{C } \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$]	b [$^{\circ}\text{C}$]
1	-0.7878	216.75
5	-0.7642	216.52
10	-0.5086	178.93
15	-0.7453	221.16
20	-0.7396	228.82

Tableau 5.1. Coefficients calculés après une régression linéaire de la variation de la RHF en fonction de la température.

5.2.2 Deuxième étape : calcul de la température de la membrane lors de la courbe de polarisation

Lors de la deuxième étape, la température de la membrane peut être calculée en fonction de la densité de courant en utilisant la première étape d'étalonnage.

Pour ce faire, la HFR est mesurée pour chaque palier de la courbe de polarisation en même temps que les températures de la cellule et de l'eau en entrée sont contrôlées à l'aide du bain thermostaté. Avant de faire la mesure, chaque palier est maintenu pendant 10 minutes afin de permettre une stabilisation de la température. Une stœchiométrie de $\xi = 50$ a été imposée pour l'eau envoyée à l'anode et à la cathode ($13.4 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ @ 1 A cm^{-2}). Les mesures de spectroscopie ont été réalisées entre 10 mHz et 10 kHz avec une amplitude de 25% pour les densités de courant inférieures à 0.16 A cm^{-2} , et une amplitude de 10% pour le reste. Seules les hautes fréquences sont utilisées ici.

La **Figure 5.4** présente les HFRs des 20 segments mesurées en fonction de la densité de courant pour une température de consigne de cellule de $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Le plateau observé pour les densités de courants inférieures à 0.16 A cm^{-2} , représente la zone quasi isotherme où la

puissance thermique dégagée n'est pas assez grande pour changer la résistance protonique de la membrane. Pour les densités de courant supérieures, une diminution linéaire de la HFR est observée pour tous les segments. Les légères différences entre les pentes peuvent représenter des hétérogénéités de conductivité thermique le long de la PTL (c'est-à-dire que l'évacuation de chaleur ne se fait au même taux) ou des hétérogénéités de contact le long de la cellule.

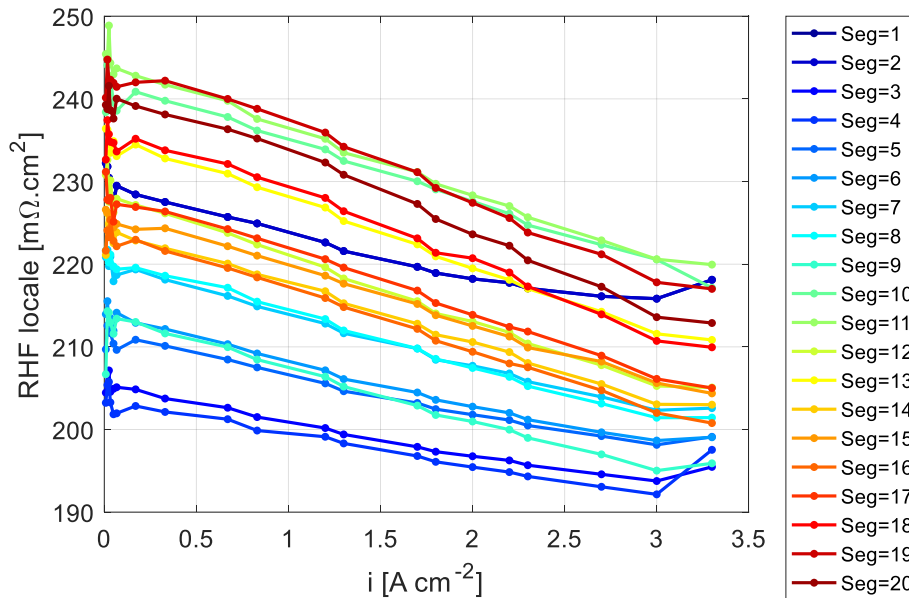


Figure 5.4. Résistance haute fréquence (RHF) locale en fonction de la densité de courant

Ensuite, les paramètres calculés lors de l'étape d'étalonnage ont été utilisés pour chaque segment. Ainsi, la température de la membrane entre l'entrée et la sortie a été estimée en fonction de la densité de courant. La **Figure 5.5a** présente les profils de température calculées pour chaque densité de courant, les lignes ont été tracées en utilisant une régression linéaire pour avoir un meilleur aperçu de la distribution de température. De même, la **Figure 5.5b** montre la température de l'eau mesurée à l'entrée et à la sortie de chaque côté de la cellule en fonction de la densité de courant.

Concernant la température de l'eau, nous pouvons observer qu'elle reste constante à l'entrée sur toute la plage de densités de courant puisqu'elle est contrôlée par le bain thermostaté. En revanche, la température de sortie augmente lentement à partir de 1 A cm^{-2} du fait de l'excès de chaleur évacué au travers de la PTL, puis s'accélère à partir de 1.7 A cm^{-2} jusqu'à atteindre les 60 °C pour une densité de courant de 3.3 A cm^{-2} . Il faut noter que la sonde de température qui contrôle le bain thermostaté est située proche du début des canaux en entrée (Chapitre 2).

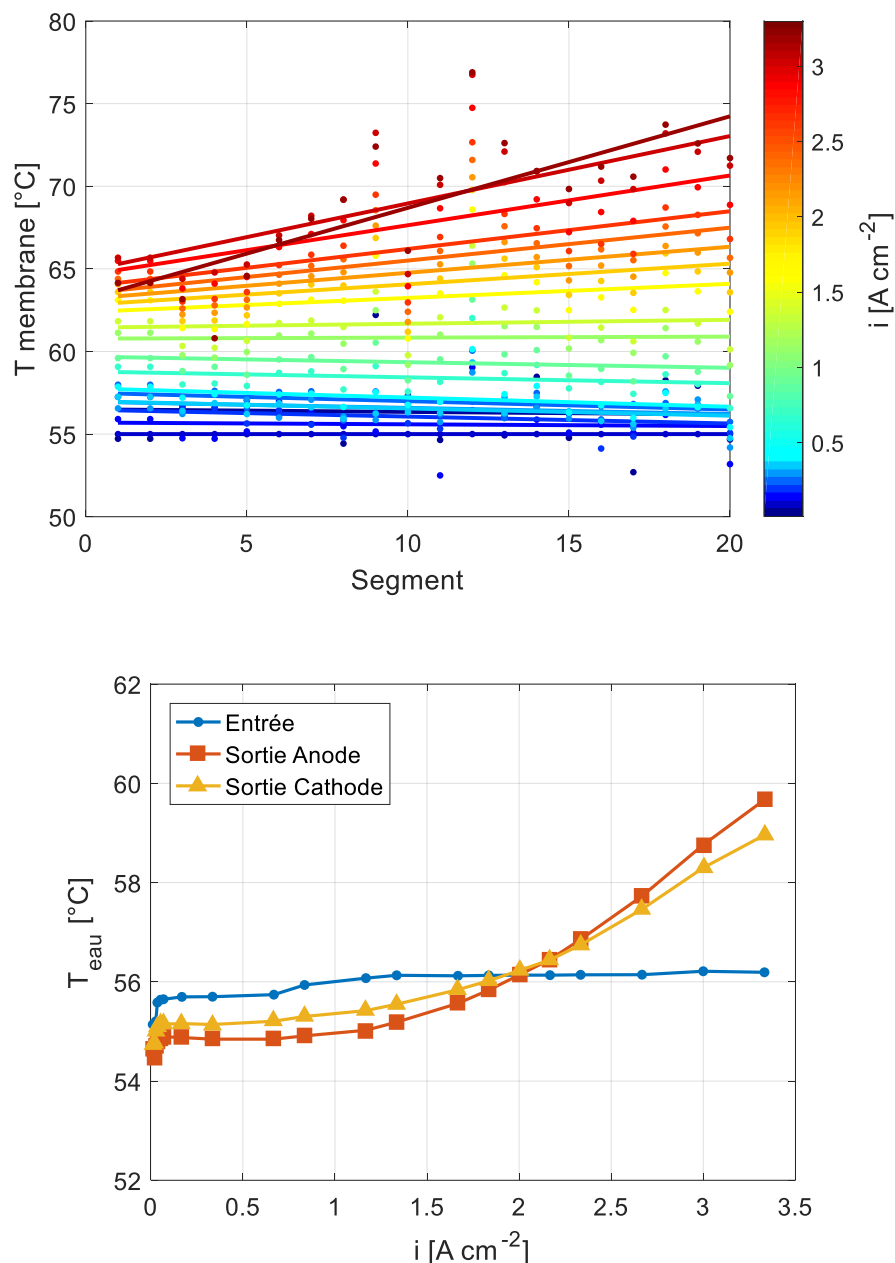


Figure 5.5. a) Profils de température de la membrane entre l'entrée et la sortie de la cellule en fonction de la densité de courant. Consigne de température globale = 55 °C. b) Température l'eau à l'entrée et la sortie en fonction de la densité de courant.

Concernant la température de la membrane, nous pouvons observer que pour les faibles densités de courant il existe une distribution relativement homogène le long de la membrane et qu'elle reste proche de la température imposée avec des écarts inférieurs à 3 °C. Cependant, cette différence devient plus grande au fur et à mesure que la densité de courant augmente. Par exemple, à 1.7 A cm⁻², la température moyenne de la membrane est de 63 °C, ce qui correspond à une différence de 7 °C par rapport à la température de sortie de l'eau.

De plus, à partir de cette densité de courant, la température de la membrane n'est plus homogène mais elle augmente linéairement entre l'entrée et la sortie de la cellule. Ceci est mis

en évidence par les pentes des lignes de tendance qui augmentent avec chaque densité de courant. La plus grande variation a été obtenue pour 3.3 A cm^{-2} où la température à l'entrée est de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ et de $73 \text{ }^\circ\text{C}$ à la sortie, ce qui correspond à une différence avec la température de l'eau de $9 \text{ }^\circ\text{C}$ et $13 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivement.

Ces résultats montrent que la température au niveau de la membrane peut être bien plus élevée que la température de l'eau qui est normalement mesurée en entrée et en sortie. Comme le montrent aussi les résultats, la différence avec la température de l'eau ne dépasse pas les $7 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les densités de courant en sous de 1.7 A cm^{-2} . Cependant, cette différence avec la température de l'eau peut augmenter considérablement pour les densités de courant au-delà de 2 A cm^{-2} , principalement vers la zone de sortie de l'électrolyseur.

5.2.2.1 Méthode similaire proposée dans la littérature

Une méthode similaire a été proposée par Schuler et al. [90], [91] pour déterminer la température de la membrane en fonction de la densité de courant. La méthode proposée repose également sur la mesure de la HFR et la sensibilité de la conductivité protonique à la température. Ils ont utilisé une cellule de 4 cm^2 et ils ont comparé les performances obtenues pour 6 PTLs fabriquées avec des fibres de titane : 3 diamètres de fibres différents et 2 porosités nominales.

Dans leurs travaux, ils ont mesuré la résistance intrinsèque de la cellule ($15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) ainsi que la résistance de contact entre les PTLs et la couche catalytique, comprise entre 9 et $102 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. En utilisant ces valeurs et les équations (5.10) et (5.11), ils ont pu déterminer directement la conductivité protonique laquelle a été trouvée croissante avec la densité de courant. Ensuite, ils ont utilisé la Loi d'Arrhenius (5.7) et les coefficients proposés par Kopitzke et al. [194] [$E_A = 7829 \text{ J mol}^{-1}$ et $A = 2.29 \text{ S cm}^{-1}$] pour calculer la température de la membrane.

La **Figure 5.6** présente l'évolution en fonction la densité de courant de l'écart entre la température de la membrane et la température moyenne de l'eau (entrée-sortie) pour un débit constant de $30 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Les auteurs ont observé qu'à 2.5 A cm^2 , la surchauffe de la membrane se situe entre $7 \text{ }^\circ\text{C}$ et $15 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui est conforme à nos résultats présentés précédemment. Cependant, les auteurs ont trouvé qu'elle pouvait atteindre des valeurs de 15° et $30 \text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la PTL utilisée.

Les différences de température pour une même densité de courant ont été attribuées à la variation de la conductivité thermique des différentes PTLs, lesquelles ont été mesurées entre 1.6 et $6.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Deux différences existent entre la méthode proposée dans cette thèse et la méthode de Schuler et al.:

- Notre méthode possède une étape d'étalonnage à faible densité de courant qui permet de caractériser l'évolution de la HFR en contrôlant de manière précise la température de la membrane et de la cellule. Cela ajoute de la précision aux résultats. En revanche, la résistance intrinsèque de la cellule et la résistance de contact n'ont pas été caractérisées.
- Grâce à la cathode segmentée de la cellule utilisée, les mesures de spectroscopie ont été réalisées entre l'entrée et la sortie, ce qui permet de calculer la température de la membrane en fonction de la position.

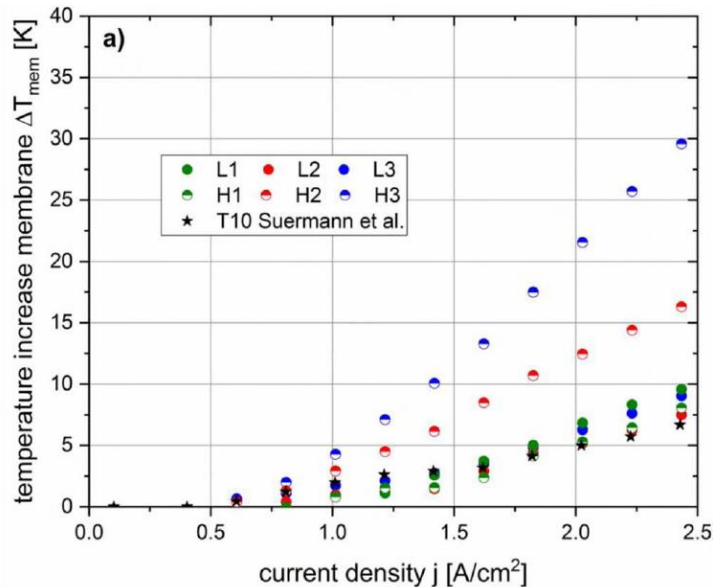


Figure 5.6. Écart entre la température de la membrane et la température moyenne de l'eau (entrée-sortie) pour un débit constant de $30 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Résultats obtenus par Schuler et al. [91]

5.3 Simulations d'hétérogénéités : conditions réelles de fonctionnement

Dans l'introduction de ce chapitre, il a été mentionné que les électrolyseurs industriels fonctionnent à une température d'environ $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pour éviter la dégradation de la membrane (et accessoirement préserver les résines échangeuses d'ions), cependant, cette valeur est juste une moyenne puisque la température change entre l'entrée et la sortie. En réalité, la stœchiométrie est généralement ajustée afin de maintenir une température de l'eau aux alentours de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'entrée, et de $65 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ à la sortie du stack pour une densité de courant d'environ 1 A cm^{-2} [8]. En conséquence, les électrolyseurs fonctionnent avec une hétérogénéité de température entre l'entrée et la sortie qui peut dépasser les $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cependant, il a été observé dans la section précédente que dans notre mono-cellule d'électrolyse, la température de l'eau n'augmente que de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une densité de courant élevée, 3.3 A cm^{-2} , et une stœchiométrie relativement basse ($\xi = 50$).

Ci-dessous, nous proposons une nouvelle configuration du banc expérimental qui permet de contrôler les hétérogénéités sur la température de l'eau le long de la cellule. Grâce à cette configuration, nous étudions l'influence de ces hétérogénéités sur la température de la membrane, la distribution de courant et de tension.

5.3.1 Hétérogénéités de température

Afin de simuler des conditions plus représentatives de la réalité et plus extrêmes, nous avons réalisé des expériences en contrôlant de manière indépendante la température à l'entrée et à la sortie de la cellule. Pour ce faire, deux bains thermostatés ont été utilisés, l'un à l'entrée pour préchauffer l'eau ainsi que l'entrée de la cellule, et l'autre pour contrôler la température à la sortie. Ainsi, des différences de température ont pu être imposées.

Ces expériences ont été réalisées à une densité de courant moyenne de 1 A cm^{-2} et une stoechiométrie de $\xi = 50$ a été maintenue pour l'eau envoyée à l'anode et à la cathode.

La température de la sortie a été fixée à 80 °C et celle de l'entrée a augmenté à partir de 55 °C par incréments de 5 °C jusqu'à atteindre la même température qu'à la sortie ($\Delta T_{max} = 25 \text{ °C}$). Un temps d'une heure a été laissé après chaque augmentation de température afin d'assurer sa stabilisation.

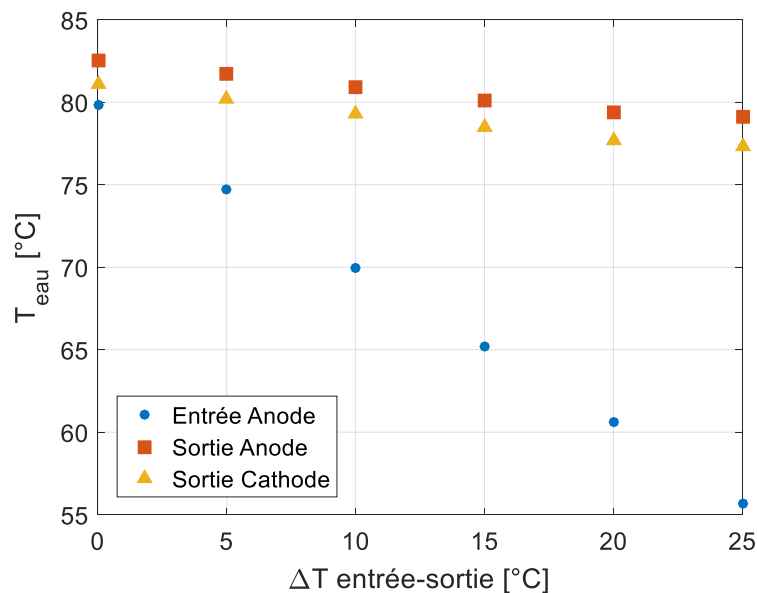


Figure 5.7. Température de l'eau en fonction de chaque hétérogénéité imposée entre l'entrée et la sortie.

La **Figure 5.7** présente la température de l'eau mesurée à l'entrée de la cellule ainsi qu'à la sortie de l'anode et de la cathode. Nous pouvons observer que la température est très bien contrôlée à l'entrée, avec une marge d'erreur de $\pm 1 \text{ °C}$. En revanche, la marge d'erreur à la

sortie est de $\pm 3^\circ\text{C}$ à cause de la chaleur de la réaction qui doit être évacuée et de la chaleur échangée entre la plaque et l'eau le long de la cellule.

Après la stabilisation de la température, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées entre 10 mHz et 10 kHz avec une amplitude de 10% pour chaque segment de la cellule. Ainsi, la température localisée de la membrane a été estimée avec la méthode présentée dans la section 5.2 qui utilise la variation de la HFR. Les mêmes données de l'étape d'étalonnage présentées aussi dans la section 5.2 ont été utilisées car les deux tests ont été effectués de manière successive.

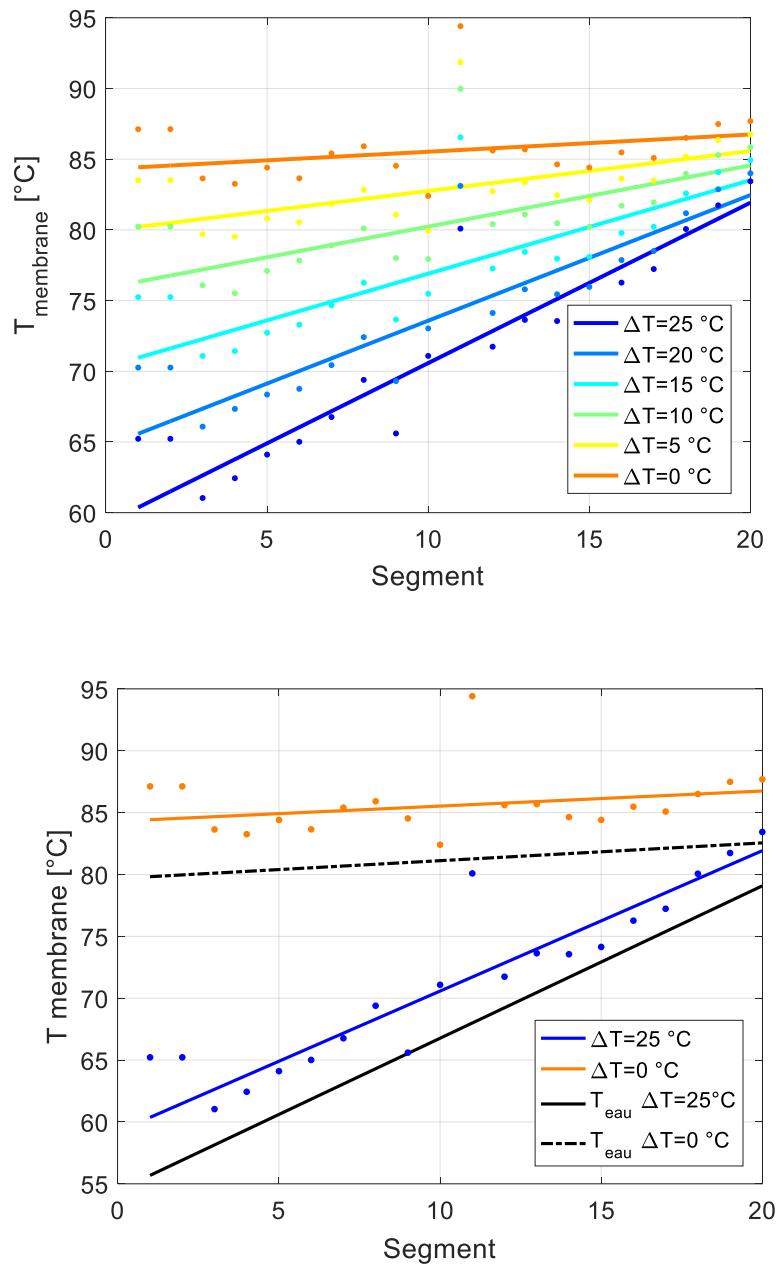


Figure 5.8. a) Distribution de la température de la membrane estimée pour différentes hétérogénéités entrée l'entrée et la sortie @ $1 \text{ A cm}^{-2} - \xi = 50$. b) Comparaison de la distribution de température de la membrane avec celle de l'eau.

La **Figure 5.8a** présente les profils de distribution de la température de la membrane obtenus pour chaque hétérogénéité imposée : entre 25 °C et 0 °C.

De même, la **Figure 5.8b** compare le profil de température de la membrane avec celui de l'eau pour une hétérogénéité de 25 °C et de 0 °C (c'est-à-dire une température homogène de 80 °C). Pour tracer les profils de température de l'eau, les températures d'entrée et de sortie de l'anode présentées dans la Figure 5.7 ont été utilisées et une hypothèse de linéarité a été appliquée.

Pour l'ensemble des cas, nous pouvons observer que la température de la membrane est hétérogène et linéaire entre l'entrée et la sortie. Cette hétérogénéité correspond à celle de l'eau puisque les deux températures augmentent avec les mêmes proportions. Le profil de la membrane devient plus homogène au fur et à mesure que la température de l'eau à l'entrée se rapproche de celle de la sortie.

Nous pouvons remarquer aussi que la membrane est d'environ 5 °C plus chaude que l'eau qui circule dans les canaux, ce qui est en accord avec les résultats présentés dans la section précédente. De plus, cette différence est constante le long de la cellule. Cela a été observé à 1 A cm⁻², cependant, cela devrait rester valide pour les densités de courant plus élevées.

Ces résultats mettent en évidence que si la distribution de température de l'eau est hétérogène, la température de la membrane le sera aussi. De plus, ces résultats démontrent que la conductivité thermique de la PTL est une caractéristique clé pour assurer une bonne évacuation de la chaleur et ainsi éviter que la membrane ne surchauffe.

5.3.1.1 Courbe de polarisation

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus à une densité de courant de 1 A cm⁻², qui est considérée comme une valeur nominale de fonctionnement dans l'industrie. Cependant, un stack d'électrolyse peut aussi subir des variations au-dessus de cette valeur. C'est pour cette raison que des hétérogénéités de température ont également été imposées le long de la courbe de polarisation afin d'évaluer l'évolution de la température de la membrane.

Des légères variations de la HFR ont été constatées après les premières expériences à cause des cyclages de température. C'est pourquoi une nouvelle étape d'étalonnage entre 55 °C et 80 °C a été réalisée pour cette expérience (section 5.2). Comme attendu, une diminution linéaire de la HFR de chaque segment a été identifiée, ce qui confirme l'effectivité de la méthode proposée. Les résultats de cette étape d'étalonnage ne sont présentés dans cette section

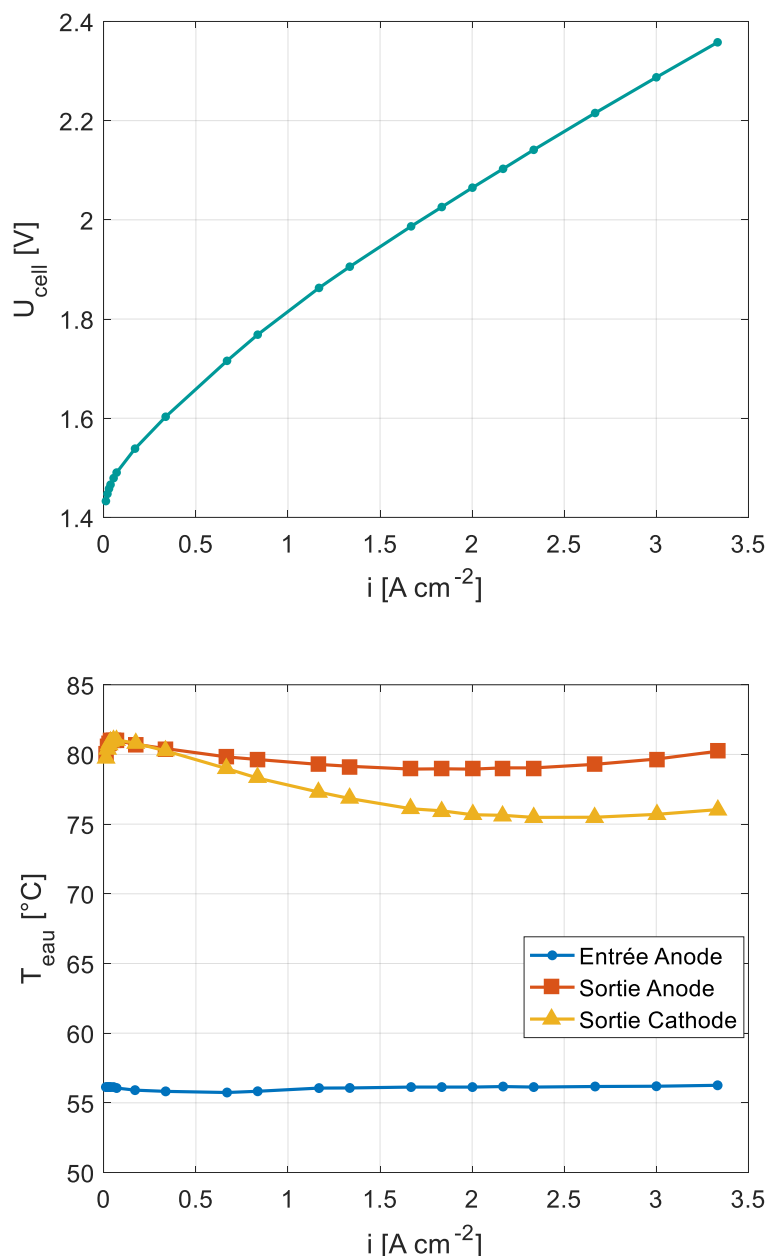


Figure 5.9. Courbe de polarisation (a) et Température de l'eau en fonction de la densité de courant (b) lorsqu'une hétérogénéité de 25 °C est imposée entre l'entrée et la sortie

La **Figure 5.9a** montre la courbe de polarisation obtenue pour une hétérogénéité imposée de 25 °C (les potentiels locaux sont présentés dans la section 5.3.3), et la **Figure 5.9** montre la température de l'eau à l'entrée et à la sortie de la cellule en fonction de la densité de courant. Nous observons que la température de l'entrée reste constante aux alentours de 56 °C. En revanche, il y a une légère diminution de la température de la cathode vers la sortie du fait de l'augmentation du débit avec la densité de courant (la stœchiométrie reste fixe à 50). La température de l'anode reste plus stable et proche de 80 °C puisque la plupart de la chaleur est produite de ce côté. De cette manière, bien que le débit augmente, une quantité de chaleur suffisante est échangée pour augmenter la température de l'eau jusqu'à la valeur souhaitée.

La **Figure 5.10** montre les températures de la membrane relevées pour chaque point de la courbe de polarisation entre 0.25 A cm^{-2} et 3.3 A cm^{-2} avec la même hétérogénéité imposée de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. En accord avec les résultats déjà présentés, la température change de manière linéaire suivant l'hétérogénéité imposée. De plus, la température augmente dans la même proportion le long de la membrane à chaque fois que la densité de courant s'accroît.

Pour les faibles densités de courant, la température de la membrane reste très proche de celle imposée pour l'eau avec des variations inférieures à $2 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, pour les densités de courant les plus élevées, cette différence augmente considérablement. Par exemple, pour une densité de courant de 2 A cm^{-2} , la différence le long de la cellule est d'environ $7 \text{ }^\circ\text{C}$, et pour 3 A cm^{-2} cette différence atteint même les $13 \text{ }^\circ\text{C}$.

Des résultats similaires ont été confirmés par Schuler et al. [91] qui ont constaté que pour une densité de courant 2.5 A cm^{-2} , la température de la membrane peut être de $6 \text{ }^\circ\text{C}$ à $16 \text{ }^\circ\text{C}$ plus chaude que la température moyenne de l'eau dans les canaux.

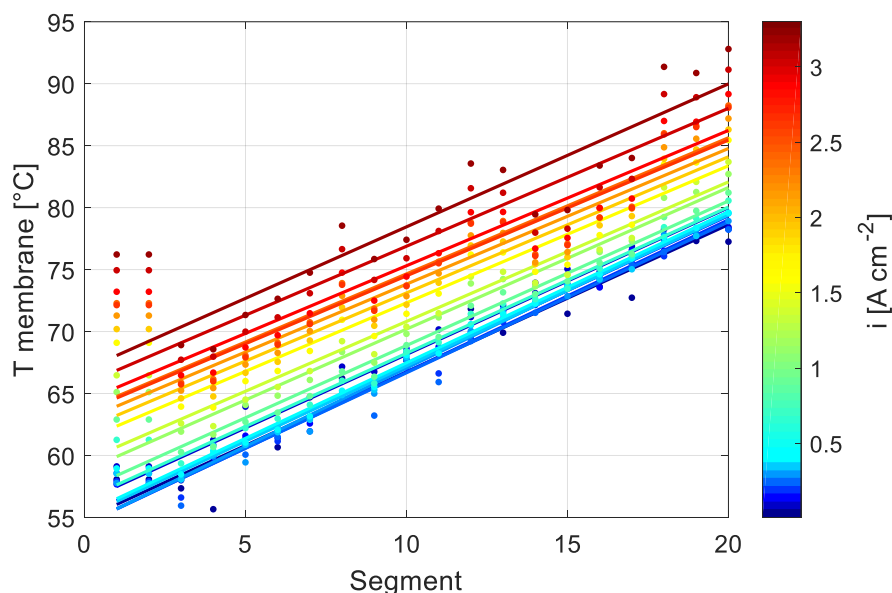


Figure 5.10. Profil de température de la membrane en fonction de la densité de courant lorsqu'une hétérogénéité de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est imposée entre l'entrée et la sortie. *Stoichio.* = 50

5.3.2 Modèle simplifiée d'évacuation de la chaleur

Les propriétés thermiques des PTLs telles que la capacité calorifique, la diffusivité et la conductivité ont été caractérisées pour les PTL-VS et PTL-M (présentées dans le Chapitre 4) qui ont des tailles moyennes de pores de $3 \text{ }\mu\text{m}$ et $35 \text{ }\mu\text{m}$ respectivement. Il faut noter que la PTL utilisée pour cette expérience a une taille moyenne de pores de $21 \text{ }\mu\text{m}$.

La capacité calorifique massique Cp_{PTL} [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$] des échantillons a été mesurée par un calorimètre Setaram μ Sc3. La mesure a été réalisée à 20 °C et 60 °C. La précision de la mesure est estimée à 3% [197].

La diffusivité thermique a_{PTL} [$m^2\ s^{-1}$] a été mesurée en utilisant la méthode flash. Cette méthode consiste à élever de manière homogène la température de l'échantillon avec une impulsion d'énergie envoyée sur l'une de ses faces. L'élévation de température sur la face opposée est mesurée grâce à un détecteur infra-rouge haute vitesse. Ainsi, la diffusivité thermique a été calculée à partir de la courbe de température en fonction du temps.

La diffusivité thermique a_{PTL} peut être exprimée en fonction de la conductivité thermique λ_{PTL} [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$], la masse volumique et la capacité thermique Cp_{PTL} :

$$a_{PTL} = \frac{\lambda_{PTL}}{\rho_{PTL} Cp_{PTL}} \quad (5.13)$$

Ainsi, la conductivité thermique λ_{PTL} a été déduite à partir de l'équation (5.13). La masse volumique ρ_{PTL} [$kg\ m^{-3}$] a été calculée en faisant le rapport entre la masse et le volume de l'échantillon sec. Le **Tableau 5.2** présente les résultats obtenus et les compare avec ceux du titane massif trouvées dans la littérature.

PTL	ρ_{PTL} [$kg\ m^{-3}$]	Cp_{PTL} [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$] @ T = 20°C	Cp_{PTL} [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$] @ T = 60°C	a_{PTL} [$m^2\ s^{-1}$]	λ_{PTL} [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$] @ T= 20°C
PTL-VS	3242 ± 50	521	542	4.33 10 ⁻⁶	7.30 ± 0.25
PTL-M	3290 ± 47	502	519	5.70 10 ⁻⁶	9.40 ± 0.74
Titane massif [195]	4506	520	--	9.35 10 ⁻⁶	21.9

Tableau 5.2 Propriétés thermiques de la PTL-VS (3 μ m) et la PTL-M (15 μ m) présentées dans le Chapitre 4.

La conductivité de la PTL-VS est 3 fois inférieure à celle du titane massif, et celle de la PTL-M, 2 fois inférieure.

Schuler et al. [91] ont calculé les conductivités thermiques des 6 PTLs fabriquées avec des fibres de titane en trouvant des valeurs entre 1.6 et 6.3 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ (la moyenne de 6 valeurs présentées est de 4.2 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$). Ces valeurs montrent que la conductivité des PTLs fabriquées avec des particules frittées de titane est supérieure à celle de fibres.

Calcul de la surchauffe de la membrane

L'écart de température entre la membrane et l'eau qui circule dans les canaux peut être calculé en utilisant les données de conductivité thermique présentées ci-dessus et un modèle

très simple. Il faut noter que la conductivité des GDL 10BB + GDL 34BA utilisées à la cathode pour les expériences présentées dans ce chapitre se trouve aux alentours de $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [198], [199], c'est-à-dire qu'elle est 24 inférieure à celle de la PTL. Par conséquent, la chaleur dégagée vers la cathode peut être négligée et nous pouvons supposer que la chaleur est évacuée du côté anode au travers de la PTL.

La chaleur à évacuer, représentée par la densité de flux thermique φ [W m^{-2}], a été calculée en utilisant la densité de courant i [A m^{-2}] et la différence entre la tension de cellule U_{cell} [V] et la tension thermoneutre U_{th} [V]:

$$\varphi = i(U_{cell} - U_{ther}) \quad (5.14)$$

Un modèle très simple consiste à considérer que la chaleur est évacuée par conduction thermique au travers de la PTL :

$$\varphi = \lambda_{PTL} \frac{T_m - T_{eau}^a}{e_{PTL}} \quad (5.15)$$

Où e_{PTL} [m] est l'épaisseur de la PTL et T_{eau}^a la température de l'eau dans les canaux.

La **Figure 5.11** présente les écarts de température ($T_m - T_{eau}^a$) calculés à partir des équations (5.14) et (5.15) en fonction de la densité de courant et de la conductivité thermique de la PTL. La courbe de polarisation issue de la **Figure 5.9a**, a été utilisée pour obtenir les valeurs de U_{cell} .

Nous pouvons observer que les écarts calculés sont inférieurs à ceux obtenus précédemment en utilisant la variation de la HFR (**Figure 5.5a** et **Figure 5.10**). Il y a une différence moyenne de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ sur toute la plage de densités de courant pour une conductivité de $7.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Comme attendu, l'écart ($T_m - T_{eau}^a$) augmente lorsqu'une conductivité de $4.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [91] est utilisée. Par exemple pour une densité de courant de 3.3 A cm^{-2} l'écart atteint les $7 \text{ }^\circ\text{C}$, cependant ces valeurs sous-estiment les résultats présentés dans la section précédente.

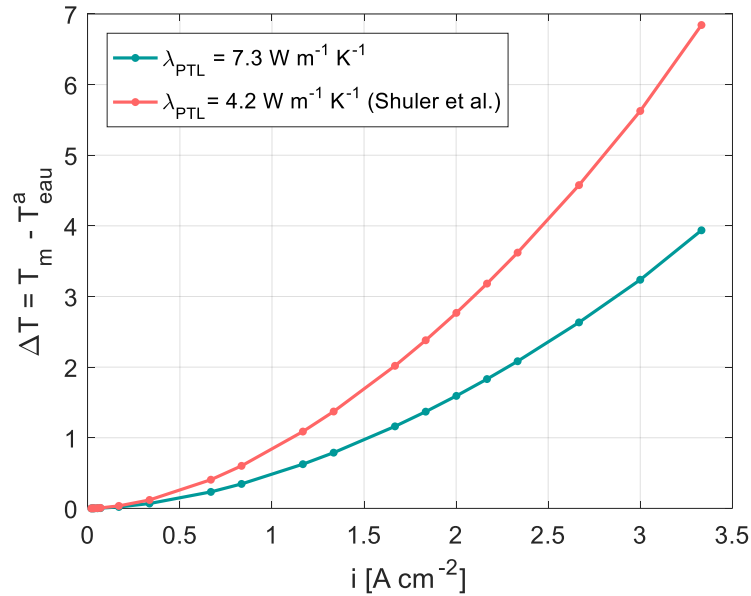


Figure 5.11. Écart de température entre la membrane et l'eau dans les canaux calculé en fonction de la densité de courant et de la conductivité thermique de la PTL ($e_{PTL} = 1\ mm$). La conductivité $\lambda_{PTL} = 4.2\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ est la moyenne des valeurs calculées par Schuler et al. [91]. Les tensions utilisées pour le calcul correspondent à la courbe polarisation présentée par la Figure 5.9a.

Cette différence importante entre les résultats expérimentaux obtenus à partir de la mesure de la HFR et les résultats issus de ce modèle simple peuvent s'expliquer par les hypothèses suivantes, dans un ordre décroissant de vraisemblance :

- La résistance thermique de contact entre PTL et membrane est importante comparée à la résistance thermique volumique de la PTL. Cette résistance est constituée de l'électrode et des contacts. De même que dans les piles à combustible, compte tenu de la faible épaisseur des matériaux, la résistance thermique totale est constituée pour une bonne part des résistances de contact, impossibles à estimer sans mesure supplémentaire.
- La résistance de contact électrique totale qui apparaît dans la HFR varie de façon non négligeable avec la température. Lors de la phase d'étalonnage, lorsque la cellule est à température uniforme, il est possible que du fait de la dilatation thermique, cette résistance diminue en fonction de la température (la cellule se resserre). Ceci équivaudrait à une surestimation de la sensibilité de la résistance de la membrane à la température et conduirait à une surestimation de la température estimée.

5.3.3 Profil de densité de courant

Il a été démontré que dans des conditions proches de la réalité, la distribution de température au niveau de la membrane est hétérogène. Par conséquent, sachant que la performance de la réaction est directement liée à la température, les effets sur la distribution de

la densité de courant ont également été caractérisés lorsque des hétérogénéités de température ont été imposées.

Tout d'abord, des profils de densité de courant ont été obtenus pour une distribution homogène de la température pour ensuite les comparer avec ceux obtenus avec une température hétérogène.

La **Figure 5.12** montre les profils de distribution de courant pour une moyenne de 1 A cm^{-2} et plusieurs températures homogènes entre 55 °C et 80 °C . Nous pouvons voir que pour certains segments, les profils ont un écart inférieur à 8% par rapport à la valeur de consigne (cet écart pourrait être attribué à une légère hétérogénéité de contact entre la PTL et l'AME). En revanche, le profil de densité de courant dépend assez peu de la température lorsque celle-ci est homogène (les variations sont inférieures à 3%). Les faibles variations peuvent être expliquées par les variations de contraintes mécaniques de serrage associées à la dilatation thermique des matériaux. Ainsi, nous considérons le profil de $T = 80 \text{ °C}$ comme le profil de référence pour comparer avec les expériences suivantes où la température était hétérogène.

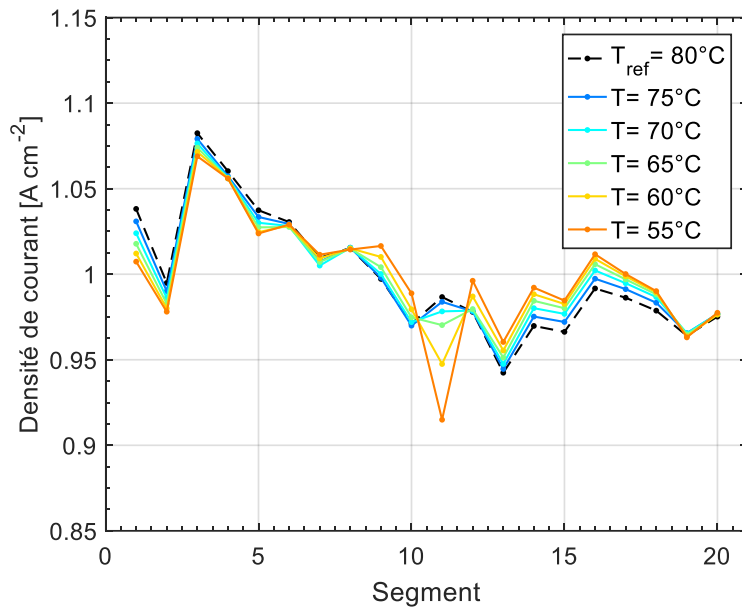


Figure 5.12. Évolution du profil de densité de courant lorsque la température de la cellule augmente de manière homogène pour une consigne de 1 A cm^{-2} . Seg. 1 : Entrée - Seg. 20 : Sortie

La **Figure 5.13** présente les profils de distribution de courant obtenus lorsque la température à la sortie est fixée à 80 °C et celle de l'entrée augmente dès 55 °C par incréments de 5 °C jusqu'à atteindre une température homogène. Comme nous pouvons le voir, lorsqu'il y a une différence de 25 °C , la densité de courant à la sortie augmente de 16% par rapport au profil de référence, alors qu'à l'entrée elle diminue de plus ou moins la même valeur. Ainsi, lorsque la température s'homogénéise progressivement, la distribution de courant se rapproche du profil de référence. Cette augmentation de la densité de courant en sortie, là où la température

de l'eau est la plus élevée se traduit par un écart de température local plus important entre l'eau et la membrane en sortie.

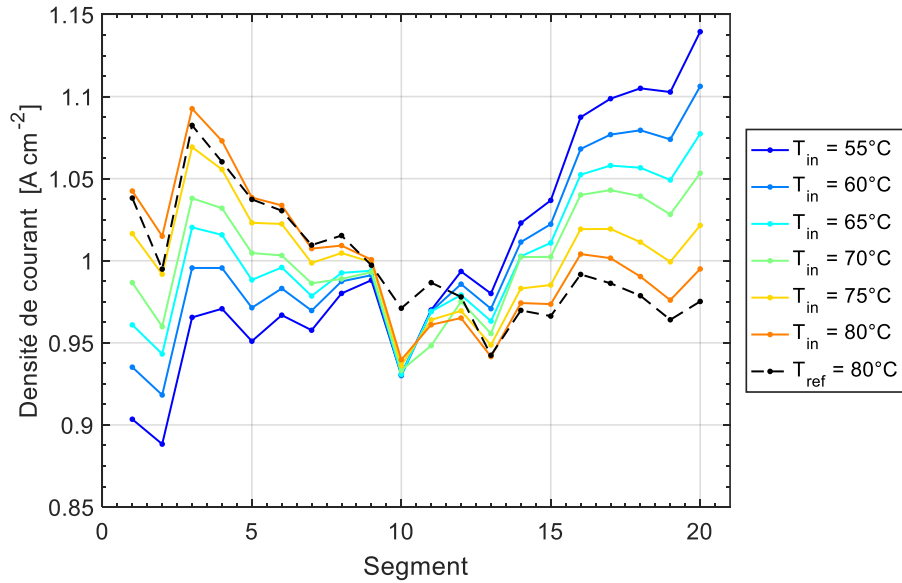


Figure 5.13. Évolution du profil de densité de courant lorsque la température de la sortie est fixe et celle de l'entrée augmente depuis 55 °C jusqu'à 80 °C

En utilisant les 20 électrodes de référence côté cathode, l'évolution des potentiels locaux des électrodes par rapport à la référence à hydrogène ont été également mesurés. Les **Figure 5.14** et **Figure 5.15** présentent les évolutions à l'anode lors des deux expériences présentées précédemment.

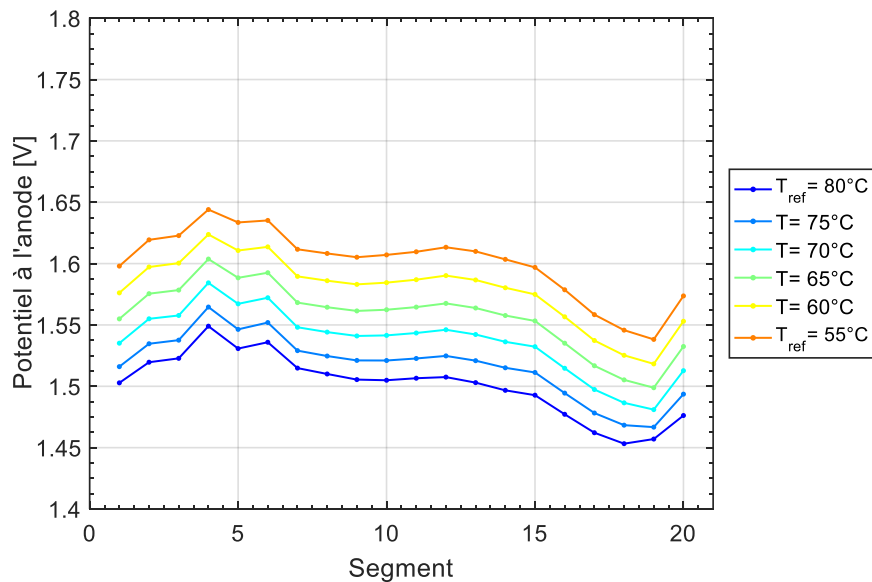


Figure 5.14. Évolution des potentiels locaux à l'anode lorsque la température de la cellule augmente de manière homogène

Comme nous pouvons l'observer, quand la température de la cellule est de 55 °C, les potentiels se trouvent aux alentours de 1.6 V, ensuite quand la température augmente jusqu'à 80 °C, les potentiels diminuent aux alentours de 1.5 V de manière homogène. Cependant, lorsqu'une différence de température est imposée (**Figure 5.15**), par exemple une différence de 25 °C, le potentiel à l'entrée est supérieur à la courbe de référence de 100mV. Il faut noter que ces valeurs de potentiel ne représentent pas que la surtension de l'électrode puisqu'ils tiennent également compte d'une partie de la surtension apportée par la membrane, comme il a été expliqué dans le Chapitre 2. Ainsi, les variations observées sur les potentiels peuvent être causées principalement par la diminution de la résistance de la membrane due à l'augmentation de température.

Ces résultats mettent en évidence les hétérogénéités de courant et de potentiel causées par les différences de température. De plus, le fonctionnement prolongé de l'électrolyseur avec ces hétérogénéités pourrait entraîner des dégradations localisées, d'autant plus qu'il a été démontré dans la section précédente que la température au niveau de la membrane est supérieure à la température de l'eau qui circule dans les canaux.

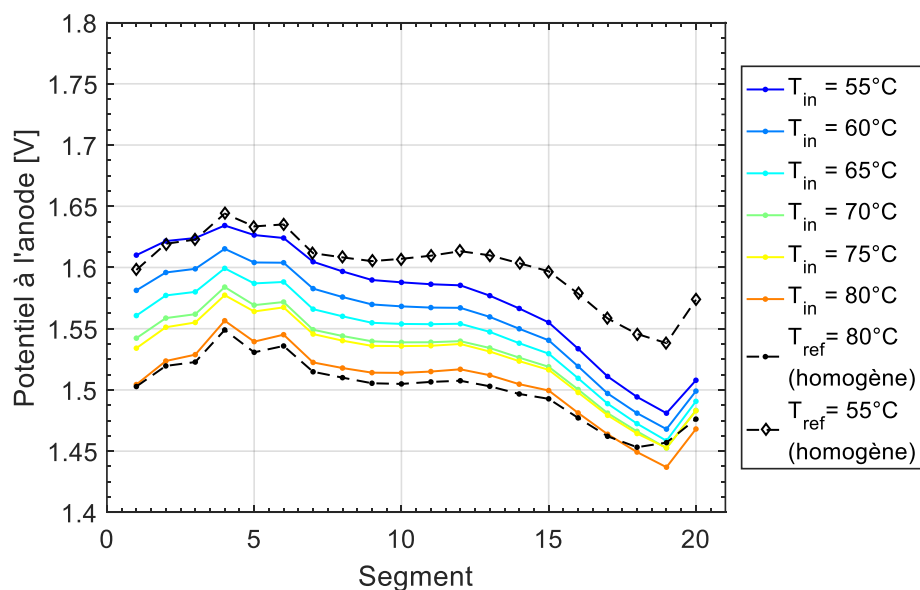


Figure 5.15. Évolution des potentiels locaux à l'anode lorsque la température de la sortie est fixe et celle de l'entrée augmente depuis 55 °C jusqu'à 80 °C

5.4 Conclusions

Une nouvelle méthode pour caractériser la température de la membrane a été proposée dans ce chapitre. Cette méthode utilise la HFR pour mesurer la dépendance de la résistance protonique de la membrane à la température.

L'application de la méthode est divisée en deux étapes : dans un premier temps, la variation de la HFR est étalonnée lorsque la température de la cellule change de manière contrôlée, et dans second temps, la température de la membrane est caractérisée en fonction de la densité de courant.

Cette méthode a mis en évidence qu'il existe un écart de température entre la membrane et l'eau circulant dans les canaux qui augmente avec la densité de courant. Cet écart ne dépasse pas les 4 °C pour les densités de courant de 1 A cm⁻². Cependant, il peut atteindre des valeurs de 7 °C pour une densité de courant de 1.7 A cm⁻². Il a été également observé que l'écart peut augmenter vers la sortie de l'électrolyseur pour les hautes densités de courant (au-delà de 1.7 A cm⁻²). Par exemple, il est d'environ 9 °C en entrée et de 13 °C en sortie pour une densité de courant de 3.3 A cm⁻².

Afin de simuler des conditions plus représentatives de la réalité, des tests ont été menés en imposant deux températures différentes à l'entrée et à la sortie de la cellule. Ces expériences ont mis évidence que la température de la membrane est hétérogène selon la température de la cellule et de l'eau dans les canaux. De plus, il a été démontré que ces hétérogénéités de température entraînent également une distribution hétérogène de la densité de courant.

Chapitre 6

Étude de vieillissement

Dans le but d'amplifier le déploiement des systèmes d'électrolyse PEM, il est nécessaire d'augmenter la durée de vie des stacks pour dépasser les 50,000 heures, mais également de réduire les coûts de production et d'opération (CAPEX et OPEX). À ce jour, plusieurs études ont été menées sur la dégradation des électrolyseurs PEM comme documenté par Feng et al [81], mais malheureusement tous les mécanismes de dégradation n'ont pas encore été compris.

L'absence d'un protocole spécifique normalisé pour étudier le vieillissement accéléré, comme c'est le cas pour les piles à combustible PEM, complique la comparaison et la compréhension des résultats.

Dans ce contexte, nous proposons de comparer trois protocoles de vieillissement : à densité de courant constante, puis dynamique en mode galvanostatique, et à tension constante en mode potentiostatique.

Lors des tests en mode galvanostatique, les effets des hautes densités de courant ont été étudiés. L'influence de la résistance de contact entre la PTL et l'AME a également été analysée en jouant sur le serrage de la cellule. De plus, une PTL avec un revêtement en or a été utilisée pour améliorer le contact avec la couche catalytique.

Les tests en mode potentiostatique réalisés pour deux niveaux de tension (1.8 V et 2 V) ont conduit à deux comportements distincts. Des hypothèses ont été formulées pour expliquer les dégradations plus importantes à 2 V.

Des analyses post-mortem ont été effectuées en collaboration avec le LEPMI de Grenoble (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces). Nous remercions Fabien Claudel et Frédéric Maillard pour avoir effectué ces observations. L'intégralité des résultats peut être consultée dans la thèse de Fabien Claudel « Vers le développement d'électrocatalyseurs de dégagement d'oxygène actifs et stables » [64].

6.1 Protocole de vieillissement

Afin d'étudier le vieillissement de la cellule d'électrolyse, un protocole spécifique a été développé. Il consiste à faire fonctionner la cellule pendant 237 heures (environ 10 jours) avec différentes conditions de courant ou tension en fonction du test mené. Ce protocole est constitué de différentes étapes décrites ci-dessous :

Conditionnement de l'assemblage membrane électrode (AME) : pendant cette étape, des courbes de polarisation sont mesurées en changeant la température et la pression selon la séquence suivante :

- Température fixée à 60°C → augmentation de la pression $P = [0 \ 1 \ 3 \ 5 \ 0]$ bar → une courbe de polarisation pour chaque pression de 0 A cm⁻² à 3.3 A cm⁻².
- Mesure des courants de perméation et d'une Voltampérométrie Cyclique (VC) avec hydrogène à la cathode et azote à l'anode.
- Température fixée à 80°C → augmentation de la pression $P = [0 \ 1 \ 3 \ 5 \ 0]$ bar → une courbe de polarisation pour chaque pression de 0 A cm⁻² à 3.3 A cm⁻².
- Mesure des courants de perméation et d'une Voltampérométrie Cyclique (VC) avec hydrogène à la cathode et azote à l'anode.

Ce cycle (à 60°C et puis à 80°C) est répété deux fois et dure au total 40 heures. Le mécanisme de conditionnement de l'AME n'est pas clair, mais l'implémentation de cette séquence a démontré que les performances augmentent de manière accélérée jusqu'à atteindre une valeur nominale.

Étape de caractérisation : une étape de caractérisation est réalisée toutes les 36 heures afin de suivre le vieillissement. Chaque étape se compose d'une spectroscopie d'impédance (EIS), d'une courbe de polarisation, d'une mesure des courants de perméation et d'une voltampérométrie cyclique.

- La spectroscopie d'impédance est réalisée avec des fréquences entre 10 mHz et 10 kHz. Une onde sinusoïdale avec une amplitude de 10% autour d'une densité de courant nominale de 1 A cm⁻² est appliquée.
- Une courbe de polarisation est mesurée entre 0 et 3.3 A cm⁻² ou entre 0.25 et 3.3 A cm⁻² en fonction du test pour éviter les potentiels nuls quand nous le souhaitons.
- Deux cycles de voltampérométrie sont réalisés à une vitesse de 50 mV s⁻¹ entre 0.1 et 1.2 V. Avant de commencer la mesure, l'anode qui sert d'électrode de travail est balayée pendant 20 min avec un gaz inerte (azote) afin d'évacuer l'oxygène, tandis que la cathode est alimentée en hydrogène et sert à la fois d'électrode de référence et de contre électrode.
- Les courants de perméation sont mesurés à 0.6 V pendant 4 minutes.

Chaque mesure est réalisée pour l'ensemble de la cellule ainsi que pour chacun de ses 20 segments. La durée totale de la caractérisation est de 3 heures. Les mesures de voltampérométrie

cyclique et de courant de perméation n'ont pas été réalisées lorsque les potentiels nuls souhaitaient être évités.

Étape de fonctionnement – vieillissement : trois types spécifiques de fonctionnement ont été évalués. Le premier, dit « dynamique », consiste à changer la densité de courant en imposant des paliers de 2 min. Les deux autres types, dits « constant », consistent à faire fonctionner la cellule à une densité de courant constante (mode galvanostatique) ou à une tension constante (mode potentiostatique). Tous les tests ont été menés à 80°C, à pression atmosphérique, avec une stœchiométrie fixe de $\xi = 50$ et ont duré environ 237 h (étapes de caractérisation comprises). Il faut noter également que des PTLs avec une taille moyenne de pores de $35 \pm 1.5 \mu\text{m}$ et une porosité 34 % ont été utilisées (PTL-M présentée dans le Chapitre 4).

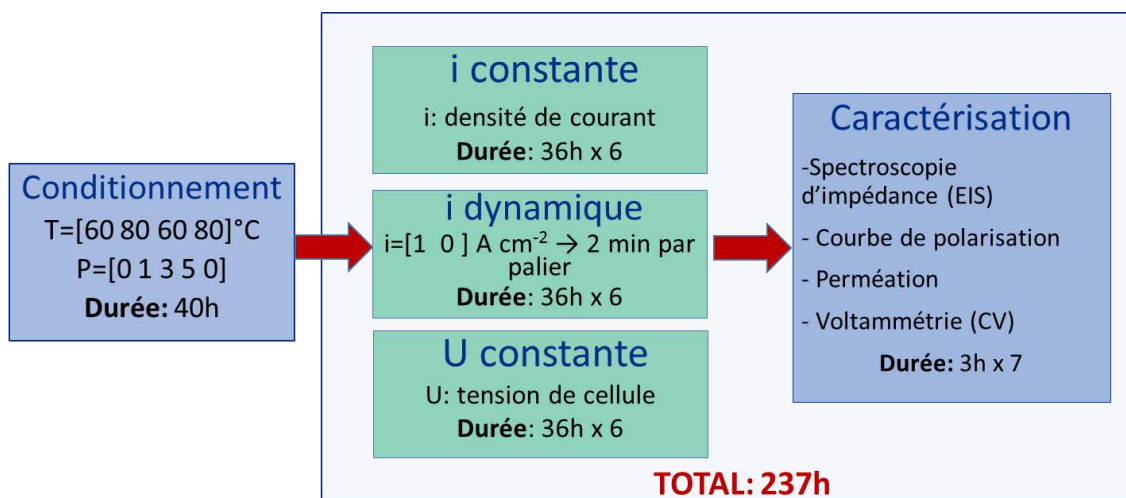


Figure 6.1. Description du protocole de vieillissement

6.2 Densité de courant imposée : mode galvanostatique

En utilisant le protocole décrit dans la section précédente, plusieurs tests ont été menés en mode galvanostatique. L'ensemble des résultats obtenus pour ce mode de fonctionnement est présenté dans cette section et dans la section suivante (section 6.3).

La **Figure 6.2** montre l'évolution de la tension de la cellule U_{cell} pour les trois premiers tests qui ont été effectués : un test dynamique entre 0 A cm⁻² et 1 A cm⁻² (Test B) et deux autres à courant constant à 2 A cm⁻² (Test A) et à 1 A cm⁻² (Test C). Pour ces tests, la GDL 10 BB utilisée à la cathode a été comprimée de 25%. Elle agit comme un ressort qui comprime l'AME contre la PTL utilisée à l'anode. La pression de serrage est donc sensiblement identique à celle utilisée dans une pile à combustible PEMFC, c'est-à-dire de l'ordre de 4 bar.

Nous pouvons observer que pour le test à 2 A cm⁻² la tension de la cellule a augmenté considérablement, jusqu'à 220 mV entre le début et la fin, ce qui équivaut à une chute de

performance de $932 \mu\text{V h}^{-1}$ sur les 237 heures d'opération. Néanmoins, cette chute ne se produit pas de manière constante mais elle s'accélère au cours du temps. Ainsi, sur les premières 36 heures de fonctionnement il y a eu une chute de $555 \mu\text{V h}^{-1}$ alors que sur les dernières 36 heures il y a eu une chute de $1972 \mu\text{V h}^{-1}$.

Lors du protocole dynamique, la tension de la cellule a augmenté de 116 mV, ce qui équivaut à une moyenne de $491 \mu\text{V h}^{-1}$ sur la durée du test. À la différence du test à 2 A cm^{-2} , cette vitesse de dégradation s'est globalement maintenue sur les 237 heures.

Pour le test à densité de courant constante de 1 A cm^{-2} , nous pouvons voir que la tension a augmenté de façon régulière de 160 mV avec une moyenne de $678 \mu\text{V h}^{-1}$ sur les 36 heures même si quelques variations non monotones apparaissent autour de 170 heures à cause de problèmes de thermalisation de la cellule (arrêt du bain thermostaté qui a provoqué une baisse de température).

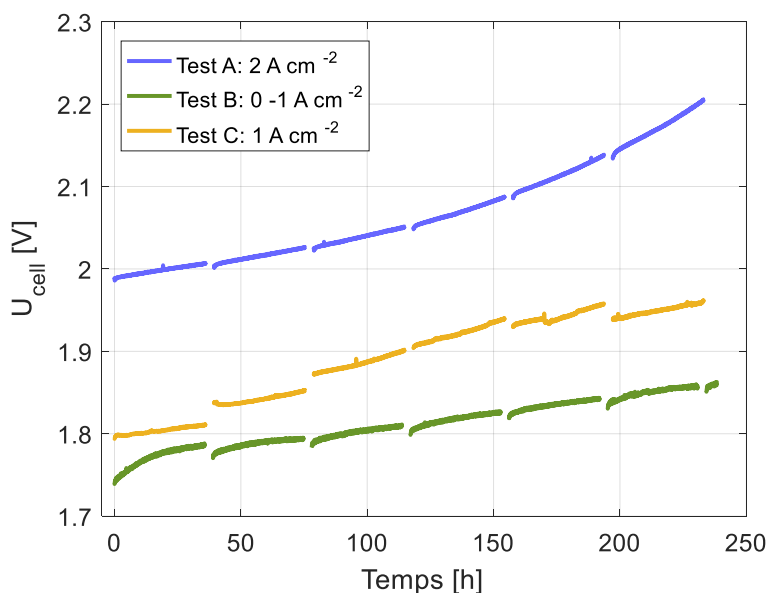


Figure 6.2. Évolution de la tension de cellule pour trois protocoles de vieillissement : à courant constant de 2 A cm^{-2} et 1 A cm^{-2} , et dynamique entre $0 -1 \text{ A cm}^{-2}$ (2 minutes par palier).

Pour l'ensemble des essais, après chaque étape de caractérisation, la tension de la cellule diminue d'une valeur comprise entre 10 et 15 mV. Une partie des dégradations est donc réversible. La nature de cette réversibilité n'est pas encore claire mais elle est analysée dans la section 6.5.1. Ce comportement a déjà été observé et décrit dans la littérature mais aucun mécanisme n'a été validé [86], [109], [110], [114], [116]. Rakousky et al. [200] avancent qu'il pourrait être lié à une diminution de la résistance de la cellule causée par la libération d'ions contaminant l'AME. Ces ions seraient produits quand le potentiel diminue vers 0 V. D'autre part, Suermann et al. [201] l'expliquent comme étant dû à un changement de l'état d'oxydation du catalyseur à base de IrO_x quand le potentiel diminue en dessous de 1.48 V.

D'après ces résultats, les dégradations sont plus importantes quand la densité de courant est élevée. De plus, le fonctionnement dynamique s'avère bénéfique puisqu'il conduit à des dégradations moins importantes par rapport au test à courant constant, comme il a été montré dans par Rakousky *et al.* [110].

6.2.1 Evolution de la résistance haute fréquence (HFR) : contribution ohmique

La HFR prend en compte la résistance ohmique des composants de l'électrolyseur, la résistance de contact entre eux et la résistance protonique de la membrane (Chapitre 2 et 6). Lors des tests de vieillissement, la résistance des composants peut être considérée constante.

En utilisant les mesures de la HFR obtenues par spectroscopie d'impédance pendant les étapes de caractérisation, nous pouvons dissocier le vieillissement causé par l'augmentation de la résistance ohmique U_{Ω} [V] et le vieillissement causé par la dégradation des électrodes U_{cata} [V]. Pour ce faire, nous avons supposé que la HFR évolue de façon linéaire entre deux étapes de caractérisation. Cela permet de calculer la perte ohmique en fonction du temps, puis de le soustraire de la tension de cellule mesurée pendant les étapes de vieillissement pour calculer la tension de cellule corrigée des pertes ohmiques :

$$U_{\Omega}(t) = HFR(t) * i \quad (6.1)$$

$$U_{cata}(t) = U_{cell}(t) - U_{\Omega}(t) \quad (6.2)$$

La **Figure 6.3** présente les résistances haute fréquence (HFR) mesurées au cours du temps pendant chaque étape de caractérisation.

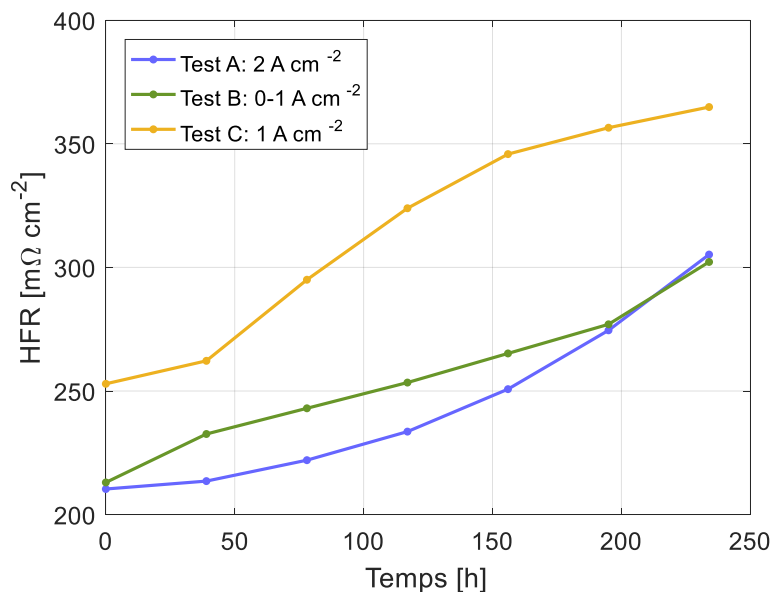


Figure 6.3. Évolution de la Résistance Haute Fréquence (HFR) mesurée lors des étapes de caractérisation

- **Test A :**

La HFR du Test A (2 A cm^{-2}) a augmenté de $95 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ sur les 237 heures (il faut noter que les mesures de EIS ont été réalisées à 1 A cm^{-2} pour faciliter la comparaison avec les autres tests). Cette augmentation se produit de manière exponentielle de façon similaire au comportement observé pour la tension. Cela est dû notamment à l'épaississement de la couche de passivation qui se forme sur la PTL lors du fonctionnement et qui augmente la résistance de contact entre la PTL et l'électrode. Cet épaississement est favorisé par les hauts potentiels de l'anode, ce qui est confirmé dans la section 6.3.1

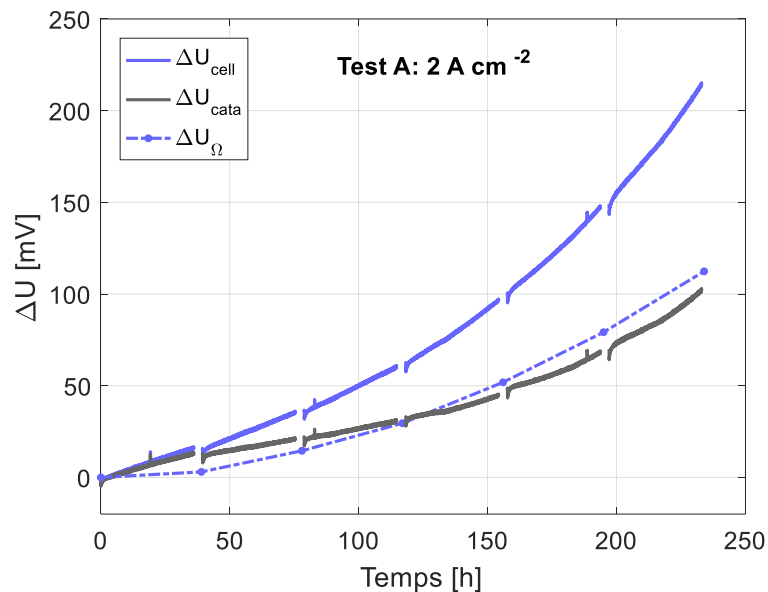


Figure 6.4. Dégradations pour le protocole de vieillissement à 2 A cm^{-2} : ΔU_{cell} : tension totale, ΔU_{Ω} : contribution ohmique, ΔU_{cata} : contribution des électrodes.

La **Figure 6.4** montre la contribution de la résistance de contact et du catalyseur au vieillissement total. Afin de faciliter l'analyse, les valeurs sont présentées sous forme de surtension par rapport à la tension au moment initial du test (ΔU).

Nous pouvons constater que le vieillissement causé par l'augmentation de la résistance ohmique est responsable de la moitié du vieillissement total, avec une augmentation de 110 mV sur un total de 220 mV.

- **Test B et C:**

Le Test C (1 A cm^{-2}) affiche l'augmentation de résistance haute fréquence la plus élevée : $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ entre le début et la fin du test contre $90 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ et $95 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pour les Test B et A (**Figure 6.3**). Cependant, la résistance haute fréquence était plus élevée de $40 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ dès le

début du test. Nous pouvons donc suspecter un serrage un peu moins important pour ce montage.

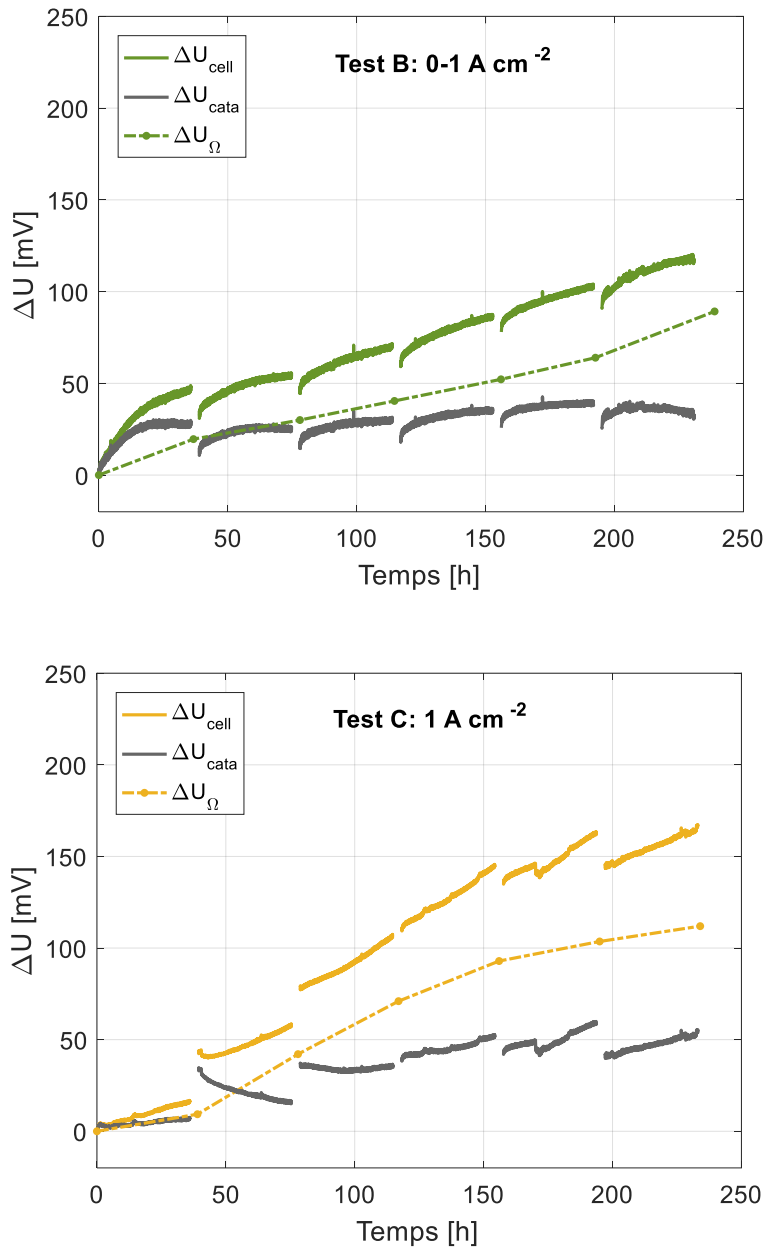


Figure 6.5. a) et b) Dégradations pour les protocoles B et C, respectivement. ΔU_{cell} : tension totale, ΔU_{Ω} : contribution de la HFR, ΔU_{cata} : contribution des électrodes.

Pour ces deux protocoles, la dégradation a été causée essentiellement par l'augmentation de la résistance haute fréquence. Dans le cas du Test C (**Figure 6.5b**), cette dégradation a augmenté rapidement jusqu'à atteindre 110 mV. En revanche, le vieillissement correspondant aux électrodes a augmenté plus doucement jusqu'à atteindre une contribution d'environ 55 mV, ce qui est environ deux fois moins que la valeur obtenue pour le Test A. Cette augmentation s'est produite principalement sur les trois premiers cycles et elle est restée à peu près constante

sur les trois derniers où la récupération des pertes réversibles a été constatée après chaque étape de caractérisation

Dans le cas du Test B (**Figure 6.5a**), la contribution de la résistance ohmique a augmenté linéairement jusqu'à atteindre les 90 mV. En revanche, le vieillissement des électrodes a augmenté rapidement jusqu'à 30 mV sur le premier cycle et après il a augmenté doucement jusqu'à 40 mV. La récupération des pertes réversibles de l'ordre de 10 mV a été observée après la réalisation de chaque étape de caractérisation.

D'après cette analyse, nous pouvons conclure que :

- Il semblerait que doubler la densité de courant de 1 A cm^{-2} à 2 A cm^{-2} double également le vieillissement des électrodes.
- Le fonctionnement prolongé avec une tension en dessus de 2 V entraîne une augmentation exponentielle de la tension, autrement dit un emballement du vieillissement.
- Lors de ces trois premiers tests, l'augmentation de la contribution ohmique a joué un rôle important sur le vieillissement total de la cellule. Cette augmentation est due notamment à la passivation de la PTL. Une manière de limiter l'impact de cette résistance consiste à augmenter le serrage comme présenté dans la section ci-dessous.

6.3 Augmentation du serrage – influence d'un revêtement d'or sur la PTL

Deux tests supplémentaires ont été réalisés en augmentant la contrainte de serrage afin de réduire l'influence de la résistance de contact entre la PTL et l'anode sur le vieillissement. Pour cela, une GDL 34AA a été rajoutée en plus de la 10BB déjà utilisée afin d'obtenir une compression de 50 % et de mieux comprimer l'AME contre la PTL. De plus, une PTL avec un revêtement en or a été utilisée afin de comparer les résultats avec ceux d'une PTL sans revêtement. Les deux tests ont été réalisés à une densité de courant de 1 A cm^{-2} selon le protocole C décrit précédemment.

La **Figure 6.6** montre l'évolution de la tension du premier test réalisé avec une PTL en titane sans aucun revêtement (comme celles utilisées pour les tests déjà décrits), dite « PTL-SR » (Test D), ainsi que la tension d'un deuxième test réalisé en utilisant une PTL avec un revêtement en or, dite « PTL-Au » (Test E).

De même, la **Figure 6.7** présente les HFRs mesurées pendant chaque étape de caractérisation pour ces deux tests.

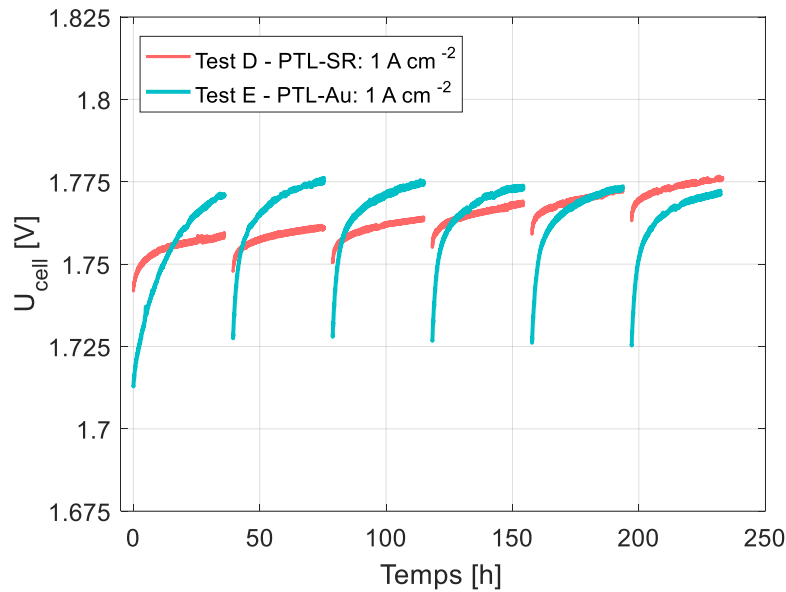


Figure 6.6. Test de vieillissement après augmentation du serrage à 1 A cm^{-2} . Test D : PTL sans revêtement (PTL-SR). Test E : PTL avec revêtement en or (PTL-Au).

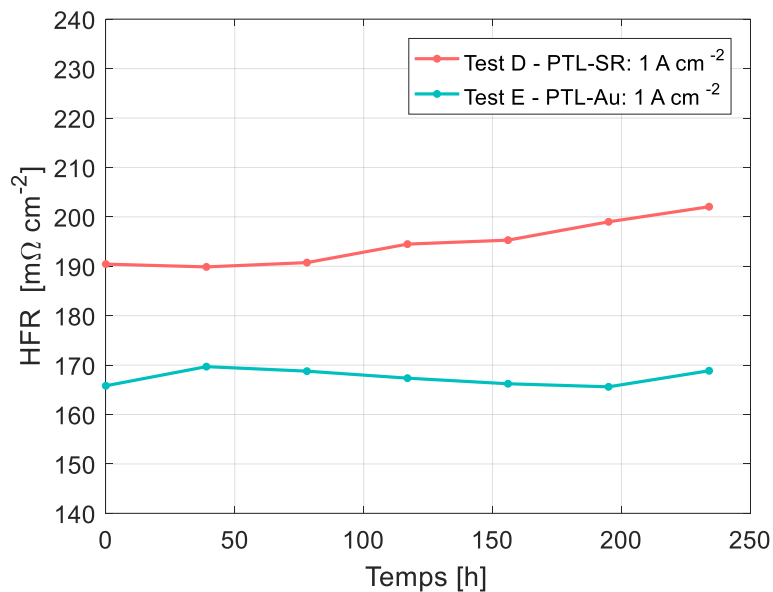


Figure 6.7. Évolution de la HFR à 1 A cm^{-2} . Test D : PTL sans revêtement (PTL-SR). Test E : PTL avec revêtement en or (PTL-Au).

- **Test D :**

Comme nous pouvons l'observer, la tension de l'électrolyseur a augmenté de seulement 34 mV quand la PTL-SR a été utilisée, ce qui équivaut une moyenne de $144 \mu\text{V h}^{-1}$ (**Figure 6.6**). Ce comportement est différent de celui présenté dans la **Figure 6.2** pour le test à 1 A cm^{-2} (Test C 160 mV avec un serrage plus faible), même si les deux ont été réalisés suivant le même protocole.

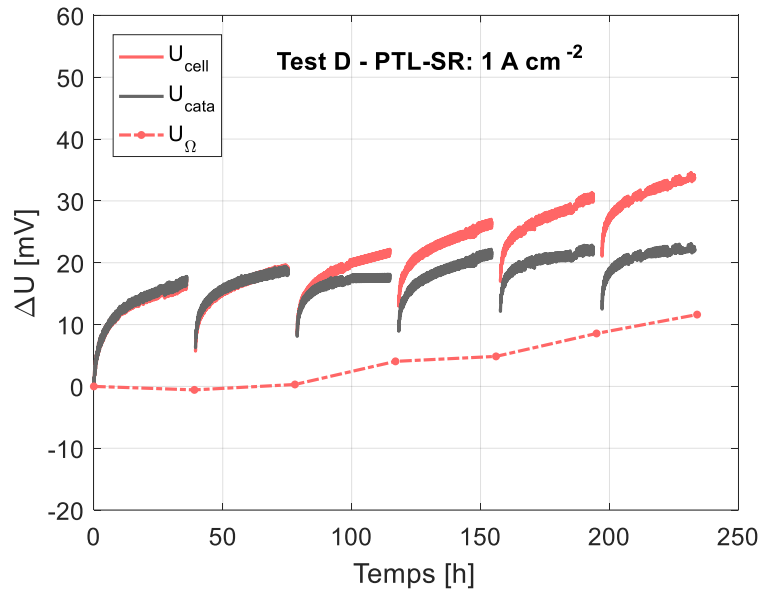


Figure 6.8. Vieillissement pour le protocole D. ΔU_{cell} : tension totale, ΔU_{Ω} : contribution de la HFR, ΔU_{cata} : contribution des électrodes.

Au cours de ce test, la HFR a augmenté de seulement $11 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ sur 237 h, ce qui est relativement fiable par rapport aux mesures relatives au Test B et C ($90 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ et $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$). Sur l'augmentation de tension totale de 34 mV, 11 mV correspondent à la contribution ohmique et 23 mV à la contribution des électrodes. En outre, ces 23 mV comprennent des pertes réversibles, environ 8 mV, qui sont récupérées après chaque étape de caractérisation et perdus au début de chaque cycle (la perte est représentée par la pente rapide sur les premières 10 heures de chaque cycles).

- **Test E :**

D'autre part, quand la PTL-Au a été mise en place (Test E), l'augmentation de tension au cours du test a été limitée à 58 mV. Cette dégradation est expliquée essentiellement par des pertes réversibles. Après chaque étape de caractérisation la tension chute d'environ 48 mV. Aucun vieillissement irréversible n'est donc observé pour ce protocole.

Les pertes réversibles élevées par rapport au Test D (8 mV) peuvent être expliquées par le changement de l'état d'oxydation de l'or déposée sur la PTL et une éventuelle pollution du ionomère ou du catalyseur de l'anode par des ions or. Comme l'indique le diagramme de Pourbaix de l'or (**Annexe B**), des ions Au^{3+} peuvent être produits pour un $\text{pH} = 0$ (milieu acide) et un potentiel supérieur à 1.5 V [202].

Le changement de l'état d'oxydation de l'or peut jouer également sur la résistance de contact, ce qui devrait être mis en évidence par la HFR. Cependant, la HFR reste à peu près constante (**Figure 6.7** et **Figure 6.9**) car les mesures ont été effectuées à la fin de chaque cycle, avant que le potentiel ne chute et que les ions or ne soient réduits pendant les mesures de

voltampérométrie et perméation. De plus, nous remarquons sur la **Figure 6.9** que la HFR du Test E reste inférieure à celle du Test D, ce qui démontre que la couche anti-passivation en or améliore le contact avec la couche catalytique même pour un potentiel élevé.

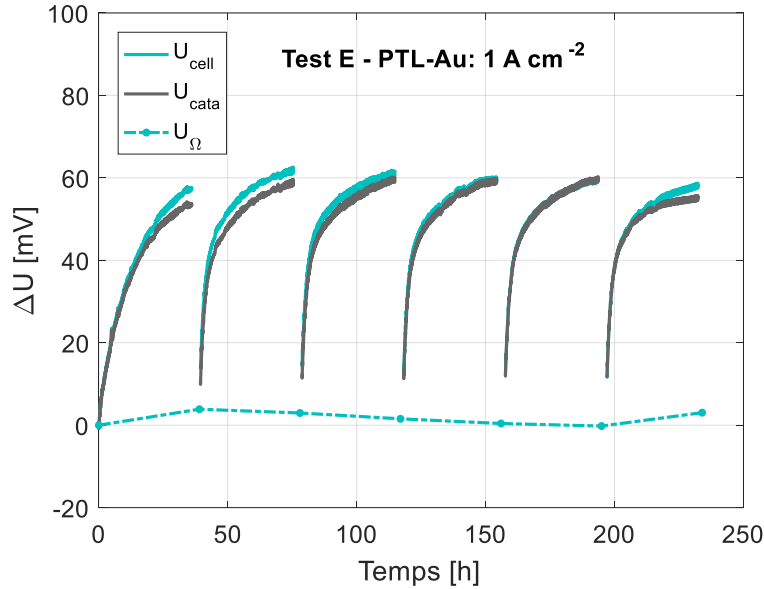


Figure 6.9. Vieillesse au cours du Test E. ΔU_{cell} : tension totale, ΔU_{con} : contribution de la HFR, ΔU_{cata} : contribution des électrodes.

D’après l’analyse des Test D et E, nous pouvons conclure que :

- L’augmentation du serrage permet de diminuer les effets de la passivation de la PTL sur le vieillissement puisque le serrage améliore le contact entre la couche catalytique, la PTL et la plaque bipolaire.
- L’utilisation d’une PTL avec un revêtement en or améliore le contact électrique avec la couche catalytique et a rendu les dégradations irréversibles indétectables sur l’échelle de temps du protocole. En revanche, cette couche d’or a pour effet de dégrader sensiblement les performances des électrodes de façon réversible.

Remarque : il est probable qu’un serrage encore plus important puisse diminuer d’avantage la sensibilité des dégradations à la passivation de la PTL. Mais il faudrait pour cela utiliser une PTL à la cathode pour résister à l’effort de serrage que la GDL ne pourrait pas soutenir structurellement. Or le contact électrique entre la PTL en titane et la couche catalytique en carbone est intrinsèquement moins bon que le contact entre la GDL en carbone et la couche catalytique en carbone.

6.3.1 Résistance électrique des PTLs

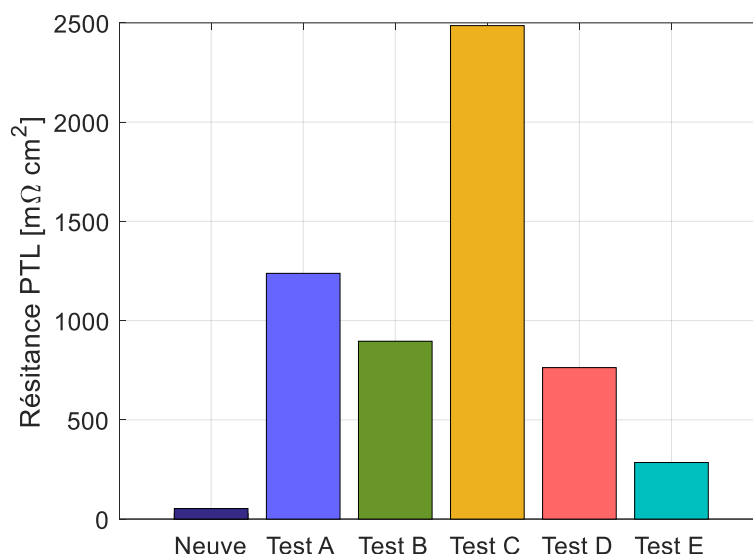


Figure 6.10. Résistance électrique d’un sandwich composé d’une PTL et de deux GDL de type SGL10BB. Pression de serrage de 40 bar. La résistance de contact entre les GDL et les plaques de collecte dorées est négligeable

La résistance électrique à travers le plan des PTLs en titane au contact de GDL en carbone a été mesurée à température ambiante et avec une pression de 381 N cm^{-2} . Pour faire la mesure, les PTLs ont été comprimées entre deux GDLs 10BB avec MPL et entre deux plaques avec un revêtement en or. Le côté MPL a été mis en contact avec les plaques en or, ainsi il a été vérifié que la résistance de contact entre les GDL et les plaques de collecte est négligeable.

La **Figure 6.10** montre la résistance d’une PTL neuve ainsi que les résistances des PTLs mesurées après les tests de vieillissement analysés précédemment. Nous pouvons observer que les résistances des PTLs usées sont notablement plus élevées que celle de la PTL neuve, ce qui est dû à l’épaississement de la couche de passivation qui se forme lors du fonctionnement [106], [203]. Cela confirme donc l’influence de la passivation de la PTL sur les pertes de performance.

La PTL du Test C présente la résistance la plus élevée, ce qui explique le taux de vieillissement élevé par rapport au Test D, et ce qui est en accord avec l’analyse présentée par la **Figure 6.5b** et la **Figure 6.8**. Il est vraisemblable que la résistance de cette PTL ait été plus élevée dès le début du test, parce qu’il n’y a aucune raison apparente pour qu’elle soit plus oxydée que celle du Test A.

De plus, l’augmentation de la résistance du Test A par rapport aux autres tests effectués à 1 A cm^{-2} , montre que les hauts potentiels du fonctionnement à 2 A cm^{-2} favorisent plus l’oxydation de la PTL que les faibles potentiels.

6.3.2 Profil de densité de courant

La cathode segmentée nous permet de mesurer la distribution de courant le long de la cellule, et l'analyse de cette distribution nous permet de déterminer si le vieillissement de la cellule est localisé.

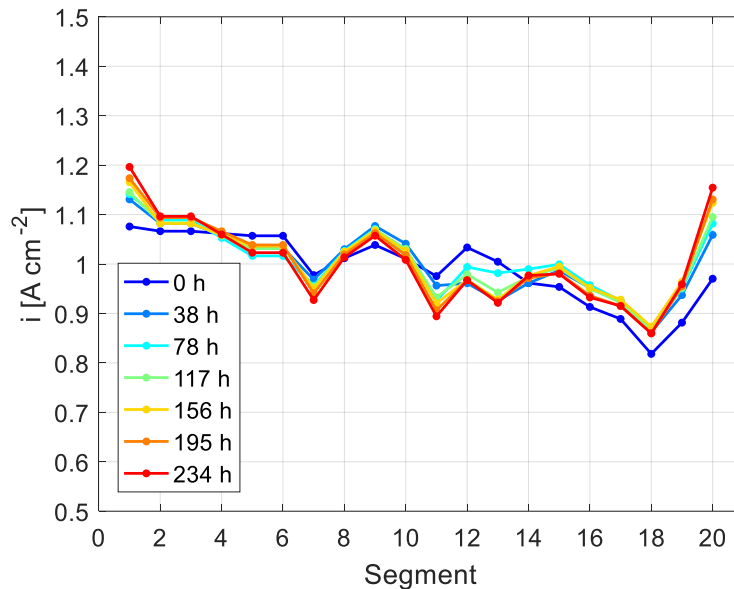


Figure 6.11. Profil de densité de courant entre l'entrée et la sortie de cellule pendant les étapes d'évaluation du Test B.

La **Figure 6.11** montre les profils mesurés pour le Test B ($0-1 \text{ A cm}^{-2}$) pendant les étapes de caractérisation à 1 A cm^{-2} . Comme nous pouvons l'observer, le profil subit des variations inférieures à 5% et reste presque identique entre le début et la fin du test. Cela met évidence que le protocole choisi ne cause pas un vieillissement localisé mais homogène. Le même comportement a été obtenu pour tous les tests réalisés. Pour obtenir un vieillissement localisé, différentes conditions de fonctionnement devraient être imposées. Par exemple, la stœchiométrie peut être réduite en dessous de 10 pour simuler une condition de *water starvation* ou une différence de température entre l'entrée et la sortie peut être aussi imposée.

6.4 Analyse post-mortem

Les AMEs utilisées lors des tests présentés (Test A à Test E) ont été récupérées pour faire une étude *post-mortem*. Des mesures de diffraction des rayons X (XRD, *X-ray diffraction*), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), microscopie électronique en transmission (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) et microscopie électronique à balayage (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) ont été réalisées.

Étant donné que le vieillissement est homogène pour tous les tests, les échantillons ont été prélevés au milieu des AMEs, aux alentours du segment 10.

Les mesures de XRD et d'EDS sur les AMEs vieilles ont permis de déterminer que la couche catalytique anodique est composée d'iridium métallique et d'IrO₂ cristallisés. L'hypothèse la plus vraisemblable est que ces deux composants se présentent sous forme de particules ayant une structure cœur-coquille, avec un cœur riche en iridium métallique et une coquille riche en IrO₂.

La présence de titane dans la couche anodique a également été constatée, comme montré par les mesures de Rakousky et al. [109], [110] qui ont utilisé des AMEs du même fabricant. Celui-ci pourrait provenir de la PTL en titane qui est en contact avec la couche catalytique. Cependant, cet élément a aussi été observé dans l'AME neuf. Il est alors probable que le titane soit ajouté par le fabricant pour améliorer le contact électrique. Cet effet a été confirmé par Rozain et al. [140] qui ont démontré que les billes de titane permettent de diminuer le chargement en IrO₂ tout en conservant les mêmes performances grâce à une amélioration du contact entre la couche catalytique et la PTL.

Il a été déterminé que la couche catalytique cathodique est constituée de platine métallique cristallin et de carbone. Des traces de titane ont également été observées dans les AMEs vieillis. Dans ces cas, les traces peuvent provenir de la PTL ou de la plaque bipolaire utilisée à l'anode, ou bien de la couche catalytique anodique.

La **Figure 6.12** présente les images obtenues à partir des mesures TEM pour les AMEs utilisés lors du Test A, Test B et Test C, ainsi que d'un AME neuf. Les catalyseurs anodiques sont représentés par le terme « IrO₂ », et les catalyseurs cathodiques par le terme « Pt/C ».

Une apparente agglomération des particules est observée dans le cas des catalyseurs anodiques, notamment pour le Test A réalisé à 2 A cm⁻².

Nous pouvons constater une augmentation de la taille moyenne des particules de platine présentes dans les catalyseurs cathodiques, révélant des phénomènes d'agglomération/agrégation et de dissolution/déposition.

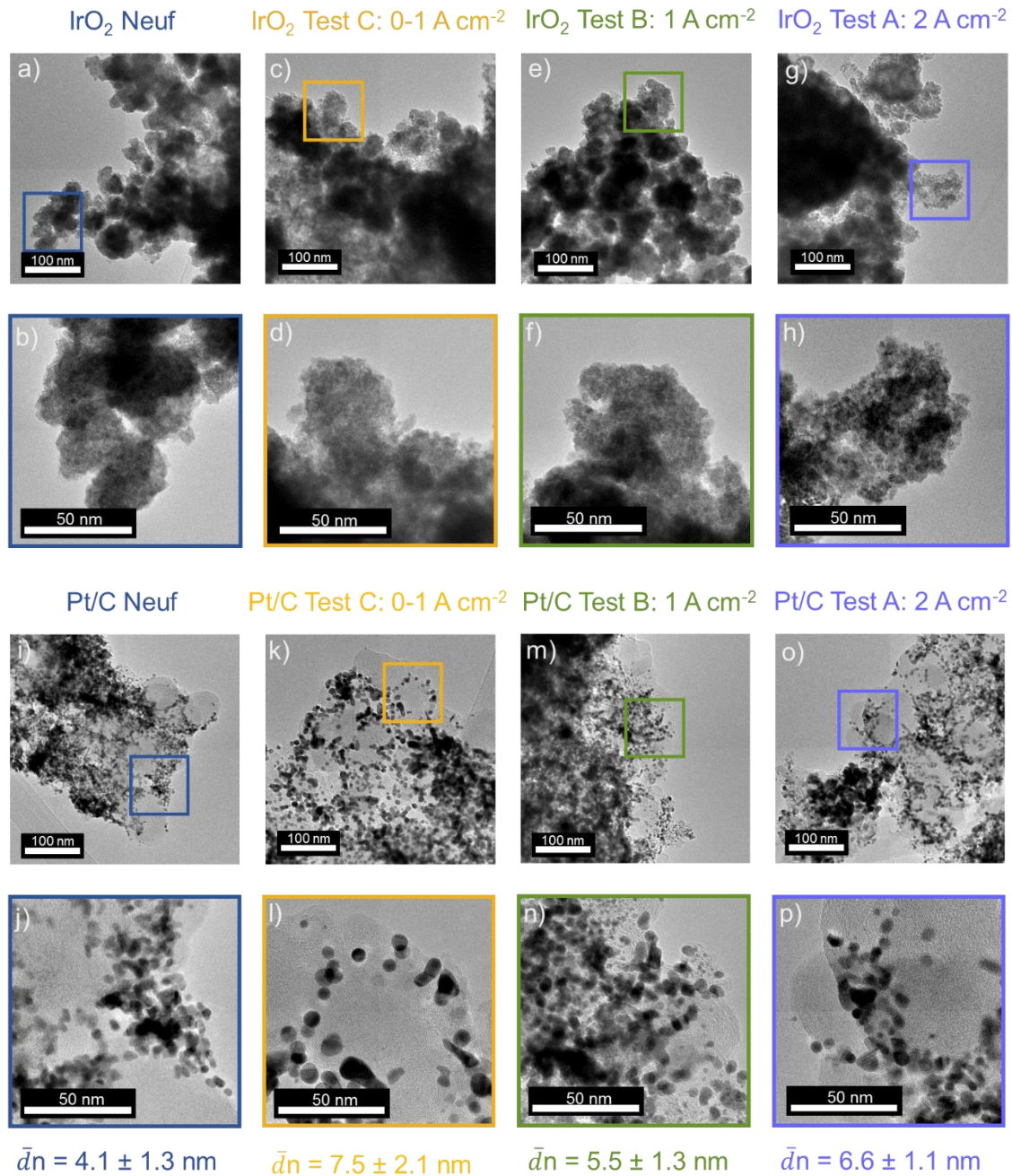


Figure 6.12. Images issues des mesures TEM sur les catalyseurs d'un AME neuf et des AMEs vieillis (Test A, Test B et Test C). Les images a) à h) correspondent au catalyseur anodique et les images i) à p) correspondent au catalyseur cathodique.

Les images issues des mesures TEM pour les AMEs des Test D et Test E (dépôt d'or sur la PTL) sont présentées sur la **Figure 6.13**. Une évolution morphologique sur le catalyseur anodique dans le cas du Test E est mise en évidence. Nous pouvons constater une augmentation de taille des particules, ainsi que des phénomènes d'agglomération et/ou coalescence. Cependant, cette agglomération ne peut pas être attribuée au dépôt d'or utilisé sur la PTL, car après mesures d'EDS, l'or n'a été trouvé que sous forme de traces. Ainsi, ce changement

morphologique pourrait être attribué à une hétérogénéité le long de l'AME ou à une réaction du catalyseur lors des mesures sous l'effet des électrons.

Concernant la couche catalytique cathodique, une augmentation de la taille moyenne des particules de platine est à nouveau observée, comme dans les tests précédents. Cependant, une augmentation majeure est observée dans le cas d'une PTL sans revêtement (Test D).

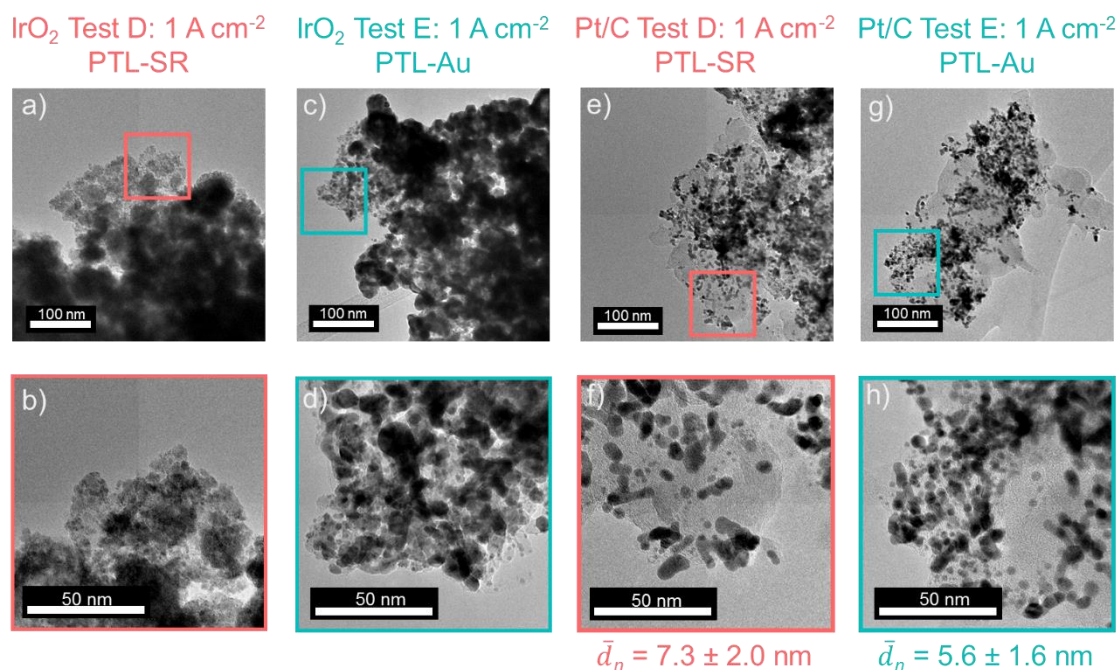


Figure 6.13. Images issues des mesures TEM sur les catalyseurs des AMEs du Test D et du Test E (PTL-Au). Les images a) à h) correspondent au catalyseur anodique et les images i) à p) correspondent au catalyseur cathodique.

La **Figure 6.14** montre les images issues des mesures SEM des sections en coupe des AMEs vieillis (Test A, Test B et Test C), et d'un AME neuf. De même, la **Figure 6.15** montre les images des AMEs vieillis du Test D et Test E.

La bande claire en haut correspond à la couche catalytique anodique, la bande grise plus foncée en bas correspond à la couche catalytique cathodique, et entre les deux se trouve la membrane.

Les images de la deuxième et de la troisième ligne montrent un agrandissement de la couche anodique. L'indentification des billes plus claires apparaissant dans ces agrandissements n'est pas concluante. Elles peuvent correspondre à des microparticules d'iridium métallique situées plus près du détecteur que les zones plus foncées au moment de capturer les images, ou elles peuvent être des particules sous forme cœur-coquille décrites ci-dessus. Le diamètre apparent moyen des billes est constant entre 250 nm et 300 nm pour tous les AMEs.

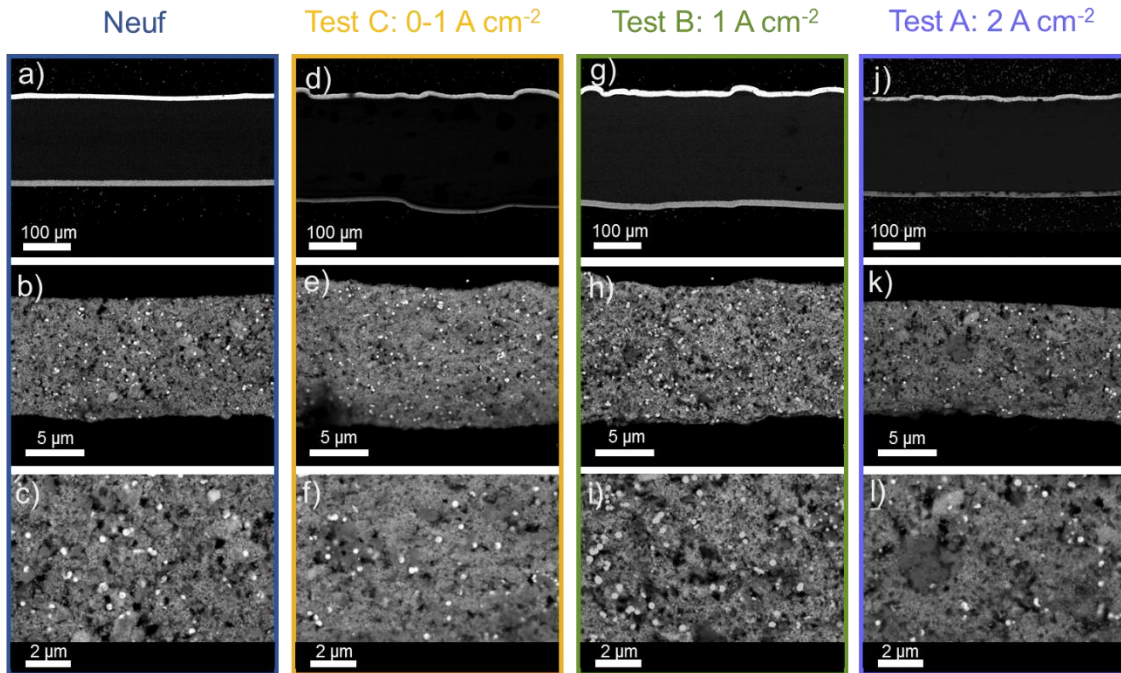


Figure 6.14. Images SEM des sections en coupe obtenues par analyse des électrons rétrodiffusés sur les AMEs du Test A, Test B et Test C. La première ligne montre la couche catalytique anodique (bande claire en haut), la couche catalytique cathodique (bande plus foncée en bas), et la membrane entre les deux. Les deux lignes d'images suivantes montrent des agrandissements sur la couche anodique.

L'épaisseur de la couche catalytique anodique a été déterminée en utilisant ces images; celle de l'AME neuf est de $10 \pm 1.5 \mu\text{m}$. Les AMEs vieillies n'ont pas présenté une évolution majeure puisque ses épaisseurs demeurent dans l'écart type de l'AME neuf (Test A : $9.2 \pm 1.5 \mu\text{m}$, Test B : $11.5 \pm 1.5 \mu\text{m}$, Test C : $11.2 \pm 2.5 \mu\text{m}$, Test D : $11.5 \pm 1.8 \mu\text{m}$, Test E : $11.6 \pm 1.2 \mu\text{m}$).

Il convient de noter que dans le cas de l'AME utilisé avec la PTL+Au, il y a des traces d'or dans la membrane. Celui-ci a probablement migré depuis l'anode sous forme d'ions Au^{3+} , d'autant plus que le revêtement en or de la PTL est resté collé sur les bords de la surface active après le démontage de la cellule, comme observé dans la **Figure 6.16a**. De plus, la zone en contact directement avec la membrane a adopté une couleur violet foncée qui peut être observée depuis le côté cathode (**Figure 6.16b**), ce qui pourrait indiquer son oxydation.

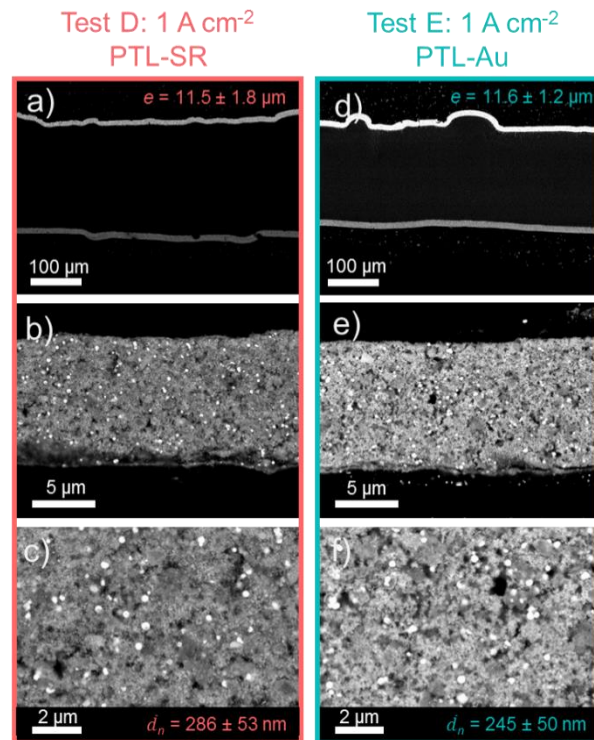


Figure 6.15. Images SEM des sections en coupe obtenues par analyse des électrons rétrodiffusés sur les AMEs du Test D (PTL-SR), Test E (PTL-Au). La première ligne montre la couche catalytique anodique (bande claire en haut), la couche catalytique cathodique (bande plus foncée en bas), et la membrane entre les deux. Les deux lignes d'images suivantes montrent des agrandissements sur la couche anodique.



Figure 6.16. Images de l'AME utilisé avec la PTL+Au lors du Test E. a) Vue côté anode : le revêtement en or est resté collé sur les bords de la couche catalytique anodique. b) Vue côté cathode : l'or en contact avec la membrane a adopté une couleur violet foncée.

6.5 Tension de cellule imposée : mode potentiostatique

Tous les tests des sections précédentes ont été réalisés en mode galvanostatique (courant imposé) et le vieillissement a été analysé en termes d'augmentation de tension de cellule. Pour les sections suivantes, nous allons porter notre attention sur le vieillissement en mode potentiostatique.

Bien que le potentiel et le courant soient liés, c'est en réalité le potentiel qui détermine les taux de vieillissement et la durabilité du catalyseur et des autres composants [73]. Ainsi, lorsque le courant est imposé et que la tension augmente considérablement, le taux de vieillissement peut s'accroître de manière exponentielle, comme observé dans la **Figure 6.2** pour une densité de courant de 2 A cm^{-2} .

De plus, le fonctionnement galvanostatique peut représenter des défis au moment de comparer les résultats avec ceux d'autres cellules d'électrolyse car les performances peuvent changer en fonction des paramètres d'opération (pression, température et stœchiométrie) et de la configuration de l'électrolyseur (membrane, catalyseurs, PTLs, plaques bipolaires)

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradations des électrolyseurs PEM, des tests ont été menés en imposant la tension de la cellule (fonctionnement potentiostatique).

Les tests réalisés avec une densité de courant imposée ont montré que le vieillissement s'accroît davantage si la tension dépassait les 2 V (**Figure 6.2**). D'après ces résultats, il semblerait qu'il y existe un seuil critique de tension autour de cette valeur. De façon à évaluer cette hypothèse, deux valeurs de tension ont été choisies pour les tests en mode potentiostatique : 1.8 V et 2 V.

Pour la réalisation de ces tests, le même protocole de conditionnement et de vieillissement présenté dans la section 6.1 a été utilisé. De plus, la même configuration de cellule avec deux GDLs pour augmenter la pression de serrage a été utilisée (section 6.3).

6.5.1 Limite de tension : 1.8 V (Test F)

La **Figure 6.17** montre l'évolution de la densité de courant lorsque la tension de cellule est imposée à 1.8 V. Ce test est appelé « Test F ». Les performances globales de la cellule ne varient quasiment pas durant les 200 premières heures du test (le dernier cycle n'a pas été complété à cause d'un problème d'alimentation en eau). Néanmoins, l'évolution des profils de courant sont sujets à des pertes réversibles qui disparaissent après l'étape de caractérisation. Par exemple sur le deuxième cycle, la densité de courant était de 1.367 A cm^{-2} en début de cycle et de 1.267 A cm^{-2} en fin de cycle, ce qui représente une chute de 100 mA cm^{-2} . Ainsi, nous perdons en moyenne $2.8 \text{ mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sur 36 heures. Cependant, cette chute se fait en deux temps : une

chute rapide d'environ 65 mA cm^{-2} sur les 4-5 premières heures (équivalent à $13 \text{ mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) et chute plus lente de 35 mA cm^{-2} sur 31 heures ($1.1 \text{ mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$).

Comme mentionné dans la section précédente et suggéré par Rakousky *et al.* [109], [110] et par Suermann *et al.* [114], les irréversibilités peuvent être récupérées par la chute du potentiel de la cellule en dessous de 1.48 V. Il faut noter que le potentiel de l'anode est tombé à une valeur proche de 0 V suite au balayage avec azote avant les mesures de voltampérométrie cyclique et de perméation réalisées lors de l'étape de caractérisation (détails du protocole dans la section 6.1).

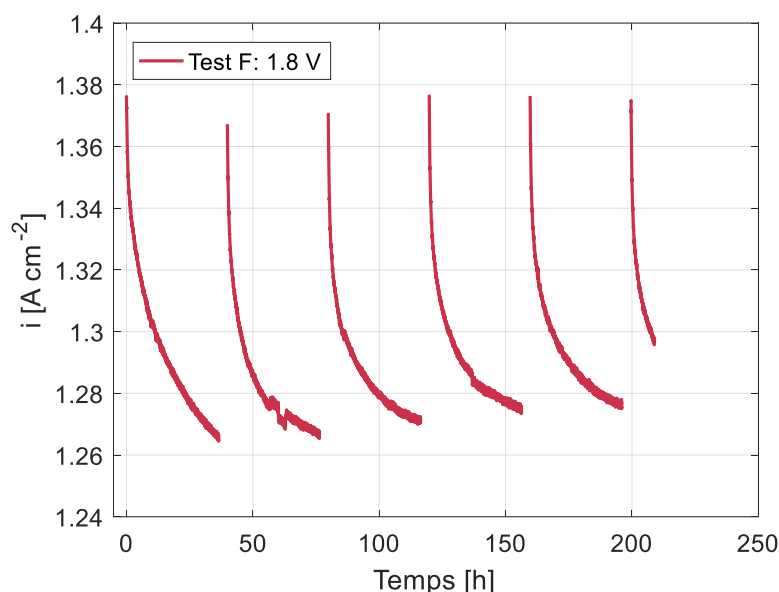


Figure 6.17. Évolution de la densité de courant lors du test de vieillissement avec une tension imposée (1.8 V). Des pertes réversibles sont récupérées après les étapes de caractérisation pendant lesquelles la tension chute en dessous de 1.48 V.

6.5.1.1 Limitation de la chute du potentiel : Test F-1

Afin d'identifier l'influence de la chute du potentiel à une valeur proche de 0 V, un test combiné, comprenant neuf cycles, a été réalisé à 1.8 V en deux parties:

- Lors de la première partie (les premiers six cycles) le potentiel minimum de la cellule a été maintenu au-dessus du potentiel thermoneutre. Pour ce faire, les mesures de voltampérométrie cyclique et de perméation n'ont pas été réalisées lors de l'étape de caractérisation (c'est-à-dire que le balayage avec azote pendant 20 minutes a été évité).
- Lors de la deuxième partie (les trois derniers cycles), les mesures de voltampérométrie et perméation ont été réalisées. Ainsi, le potentiel de l'anode est tombé à une valeur proche de 0 V.

La **Figure 6.18** présente le profil de vieillissement obtenu pour ce test composé. Sur les premiers six cycles, où la chute du potentiel a été contrôlée, un taux de vieillissement continu

a été obtenu. La densité de courant est descendue de 59 mA cm^{-2} sur les 237 heures, ce qui représente un taux de $250 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Nous pouvons remarquer une augmentation de la densité de courant d'environ 8 mA cm^{-2} sur les deux premières heures de chaque cycle de la première partie du test. Cela peut être considéré comme une légère récupération des pertes réversibles, cependant, cela reste faible par rapport aux récupérations observées lors du Test F, d'environ 100 mA cm^{-2} . De plus, le comportement est différent car cette légère récupération se fait pendant le fonctionnement est non pendant les étapes de chute du potentiel.

D'autre part, les trois derniers cycles ont la même allure que les profils observés lors du Test F. Une régénération des pertes réversibles après chaque étape de caractérisation est évidente lors de cette deuxième partie. Par exemple, lorsque le potentiel a chuté pour la première fois en dessous de 1.48 V entre le cycle six et sept, une récupération de 94 mA cm^{-2} a été constatée. Lors de chaque cycle la densité de courant a diminué d'environ 84 mA cm^{-2} sur les 36 heures, toutefois la plupart de ces pertes est récupérée lorsque le potentiel chute à nouveau.

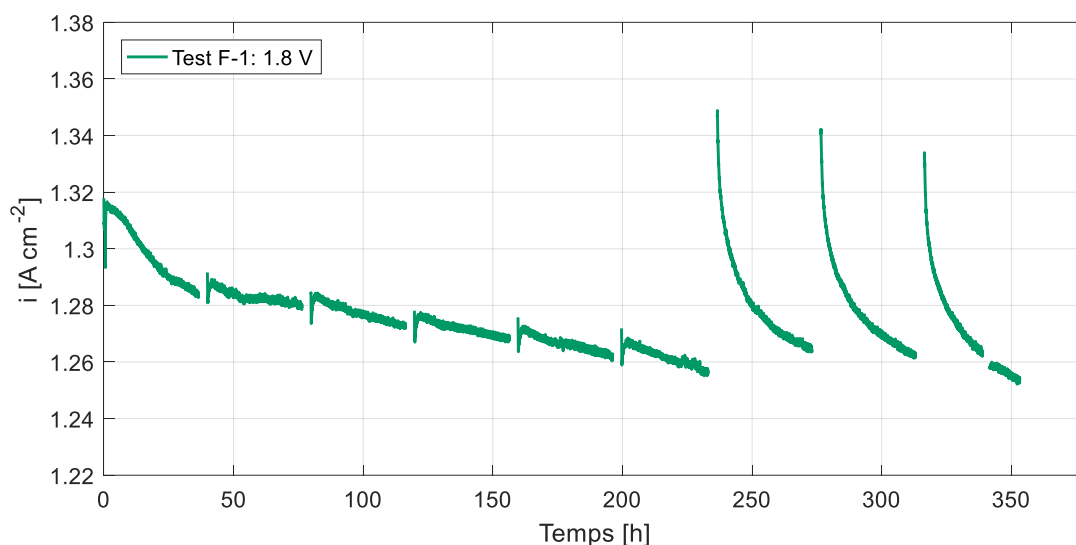


Figure 6.18. Test de vieillissement combiné avec une tension imposée de 1.8 V . Pendant les premiers six cycles la chute de tension est limitée à 1.48 V , pendant les trois derniers cycles la chute de tension n'est pas contrôlée et la récupération de pertes réversibles est observée.

L'analyse de ce test combiné démontre que la chute du potentiel aide à rétablir certaines performances perdues. La nature de ces pertes réversibles n'est pas encore claire, mais quelques hypothèses sont proposées :

- L'état d'oxydation des catalyseurs change lorsque la tension diminue. La chute du potentiel aiderait à la formation de Ir (III) sous forme de Ir_2O_3 qui est plus actif pour la réaction de dégagement d'oxygène. Cependant, cela peut aussi favoriser la formation des ions Ir^{3+} comme observé dans le diagramme de Pourbaix de l'iridium pour les potentiels inférieurs à 0.9 V et un $\text{pH} = 0$ [112], [113].

- Lors du fonctionnement de l'électrolyseur, des ions peuvent adhérer sur le catalyseur et contaminer l'AME. Ceux-ci seraient éliminés lorsque le potentiel chute.

6.5.1.2 Analyse de la conductivité de l'eau : Test F et Test F-1

La deuxième de ces hypothèses peut être étudiée par l'analyse de la conductivité de l'eau en sortie de cellule. Les **Figure 6.19** et **Figure 6.20** montrent la conductivité mesurée à la sortie de la cathode lors de deux tests à 1.8 V, les Test F et le Test F-1 respectivement.

L'analyse de la conductivité de l'eau en sortie cathode doit être faite avec prudence parce qu'elle ne dépend pas que du flux de production d'ions. Celle-ci dépend également du débit d'eau (plus le débit est faible plus la conductivité de l'eau est importante pour une même cinétique de production d'ions). Le lessivage réalisé pendant les phases de caractérisation joue également sur la conductivité. Malheureusement, la conductivité n'a pas été mesurée durant les phases de caractérisation.

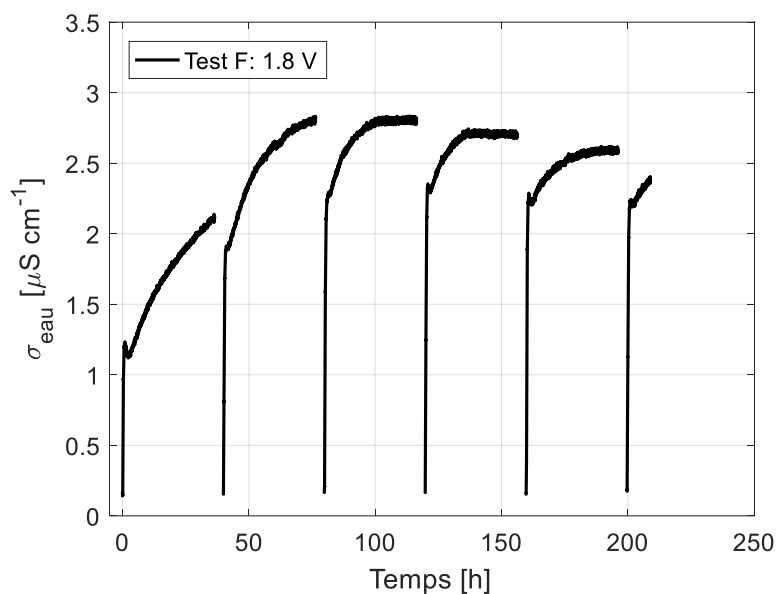


Figure 6.19. Conductivité de l'eau mesurée à la sortie de la cathode lors du Test F.

Dans le cas du test combiné (Test F-1, **Figure 6.20**), la conductivité en sortie est en moyenne de 1.3 $\mu\text{S cm}^{-1}$ pendant toute la durée du test. Cependant, nous pouvons observer qu'au début de chaque cycle la conductivité varie en fonction des caractérisations effectuées.

Au cours de la première partie du test (le potentiel est maintenu au-dessus de 1.48 V), des pics de conductivité associés à la présence d'ions dans l'eau sont mesurés au début de chaque cycle. Ces pics augmentent pendant les 10 premières minutes jusqu'à atteindre des valeurs entre 2 et 2.5 $\mu\text{S cm}^{-1}$, puis la conductivité diminue lentement jusqu'à se stabiliser au bout de deux heures. L'apparition de ces pics coïncide avec la légère récupération de 8 mA cm^{-2} qui se

produit pendant les deux premières heures. La **Figure 6.21** montre une superposition de la tension et de la conductivité au début du troisième cycle. Comme nous pouvons le voir, le pic de conductivité et le gain de performance ont la même constante de temps. Par conséquent, cette légère récupération de performances pourrait être associée à la libération de cations qui contaminent l'AME.

D'un autre côté, ce type de pics n'a pas été observé au cours de la deuxième partie du test. En revanche, nous pouvons voir que la conductivité est plus basse au début des trois cycles, aux alentours de $0.2 \mu\text{S cm}^{-1}$, et elle augmente jusqu'à atteindre des valeurs proches de $1.3 \mu\text{S cm}^{-1}$ au bout d'une heure et demie. Ce même comportement est observé pour les mesures réalisées au cours du Test F (**Figure 6.19**). Certainement que la phase de balayage avec de l'azote (chute de potentiel avant la voltampérométrie et la perméation) a permis de lessiver les ions présents dans l'AME. Pour conclure il faudrait mesurer la conductivité de l'eau pendant ces phases de caractérisation à faible potentiel.

Il est donc fort probable que ce lessivage des ions présents dans l'AME pendant les deux caractérisations à faible potentiel contribue à la régénération des performances. Cela s'ajoute à la deuxième hypothèse proposée sur le changement de l'état d'oxydation des catalyseurs. Néanmoins, les analyses réalisées lors de cette thèse ne permettent pas de déterminer en quelle proportion chacun de ces deux phénomènes favorise la récupération des pertes réversibles.

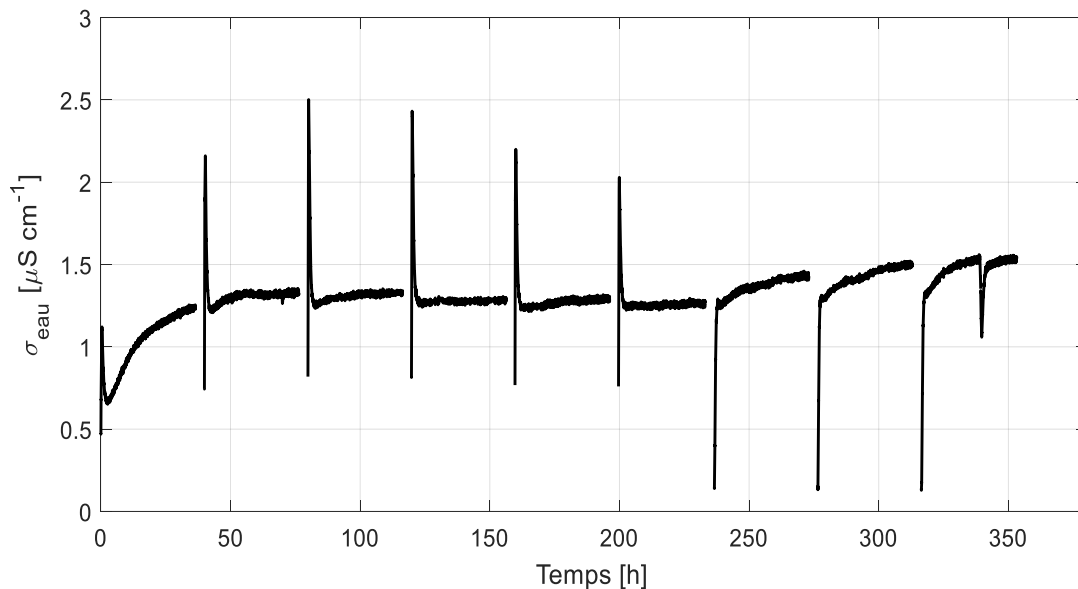


Figure 6.20. Conductivité de l'eau mesurée à la sortie de la cathode lors du Test F-1. Contrairement aux trois derniers cycles, les six premiers montrent un pic de conductivité sur les deux premières heures.

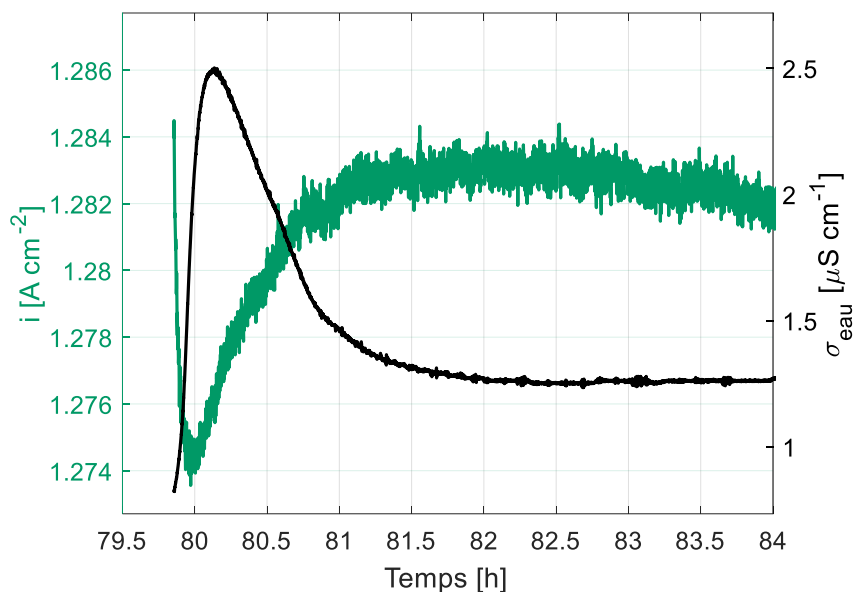


Figure 6.21. Pic de conductivité de l'eau en sortie de la cathode coïncidant avec la légère récupération de performance en début de cycle. Superposition faite au début du troisième cycle du Test F-1.

6.5.2 Limite de tension : 2 V (Test G)

La **Figure 6.22** montre l'évolution de la densité de courant lorsque la tension de cellule est imposée à 2 V. Lors de ce test, appelé « Test G », la chute du potentiel n'a pas été contrôlée, c'est-à-dire que le potentiel est tombé à une valeur proche de 0 V pendant les étapes de caractérisation comme pour le Test F (**Figure 6.17**).

Les performances obtenues pour les Test G sont complètement différentes de celles du Test F : la récupération des pertes réversibles n'a pas été observée après les étapes de caractérisation. Bien au contraire, il y a eu des pertes de performance (représentées par des discontinuités) entre certains cycles de fonctionnement. Par exemple, il y a une chute de 55 mA cm^{-2} entre le deuxième et le troisième cycle. Ces discontinuités pourraient vraisemblablement être liées à la chute du potentiel lors des mesures de voltampérométrie et perméation. Cependant, la raison pour laquelle le comportement à 2 V (Test G) est différent de celui à 1.8 V (Test F et F-1) n'est pas claire.

Il faut noter qu'un gain de performance est observé sur les deux premiers cycles : la densité de courant est passé de 2.396 A cm^{-2} à 2.444 A cm^{-2} , ce qui représente un incrément de 75 mA cm^{-2} ($1 \text{ mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Ce gain peut être interprété comme un conditionnement « supplémentaire » entraîné par le haut potentiel. Cependant, à partir du deuxième cycle la densité de courant est descendue jusqu'à 2.312 A cm^{-2} , avec un taux de vieillissement moyen de $556 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Si nous faisons le calcul à partir du premier cycle, le taux de vieillissement moyen est de $355 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sur les 237 heures.

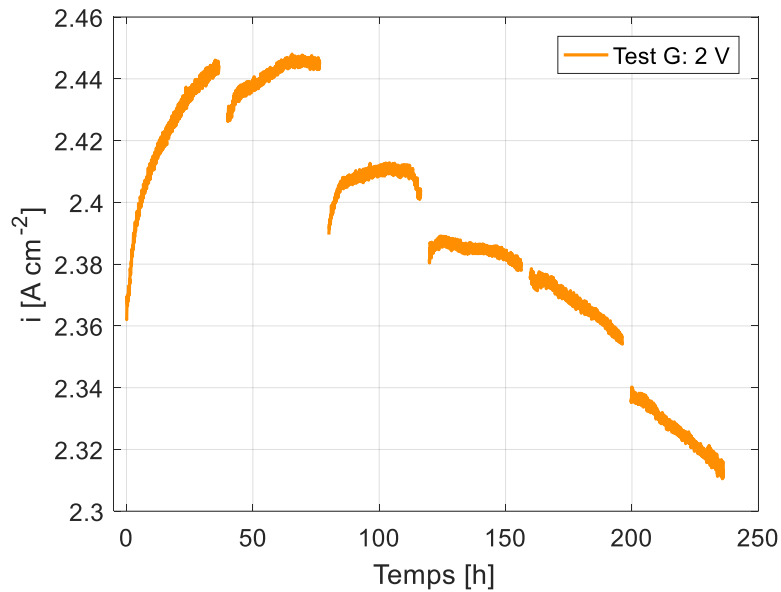


Figure 6.22. . Évolution de la densité de courant lors du test de vieillissement avec une tension imposée (Test G : 2 V). La chute du potentiel n'a pas été contrôlée.

6.5.2.1 Limitation de la chute du potentiel : Test G-1

Afin d'identifier l'influence de la chute du potentiel à une valeur proche de 0 V pour ce mode de fonctionnement à haut potentiel, un test combiné a été réalisé suivant le protocole du Test F-1. Lors de la première partie (les premiers six cycles) le potentiel minimum de la cellule a été limité au potentiel thermoneutre pendant les étapes de caractérisation, tandis que la chute n'a pas été contrôlée lors de la deuxième partie (les derniers trois cycles).

La **Figure 6.23** présente la densité de courant au cours du temps pour ce test composé à 2 V. Un taux de vieillissement continu a été obtenu sur les premiers six cycles, comme pour le Test F-1 (**Figure 6.18**). Cependant, le taux est 2.3 fois plus élevé dans ce cas : la densité de courant est descendue de 140 mA cm⁻² sur les 237 heures, ce qui représente un taux moyen de 589 μA cm⁻² h⁻¹, contre 250 μA cm⁻² h⁻¹ pour le test à 1.8 V (59 mA cm⁻² sur les 237 heures).

Cela met évidence qu'un fonctionnement avec une augmentation de seulement 0.2 V (entre 1.8 V et 2 V) peut doubler le taux de vieillissement. Comme discuté dans la section 6.5.3, ce vieillissement n'est pas associé à la résistance de contact puisque la HFR reste relativement constante sur cette partie du test.

Nous pouvons remarquer une augmentation de la densité de courant d'environ 20 mA cm⁻² pendant la première heure de chaque cycle de la première partie. Cette augmentation est similaire à celle observée pour le Test F-1 (8 mA cm⁻² en 2 heures), mais elle s'effectue en moitié moins de temps et elle est 2.5 fois plus élevée. Cette augmentation est également associée à une légère récupération de pertes réversibles mais qui reste faible par rapport aux

récupérations de 100 mA constatées à 1.8 V (Test F et Test F-1). De plus, comme il a été expliqué précédemment, ce comportement est différent car la récupération se fait pendant le fonctionnement et non pendant les étapes de chute du potentiel. Sa relation avec la libération d'ions est analysée ci-dessous (section 6.5.2.2).

Concernant la deuxième partie du test, la récupération de pertes réversibles n'a pas été observée lorsque le potentiel est tombé, contrairement aux tests menés à 1.8 V. En revanche, le taux de vieillissement s'est accéléré lorsque que la chute de potentiel n'a pas été contrôlée : elle est passée de $589 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ à $1690 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. De plus, une discontinuité de 36 mA similaire à celles du Test G, est observée entre les cycles 6 et 7.

Cela met évidence que les effets sur le vieillissement ne sont pas les mêmes en fonction du potentiel de fonctionnement : la plupart des pertes obtenues à 1.8 V sont réversibles alors que celles obtenues à 2 V ne les sont pas. En effet, il y a un seuil critique de vieillissement entre 1.8 V et 2 V.

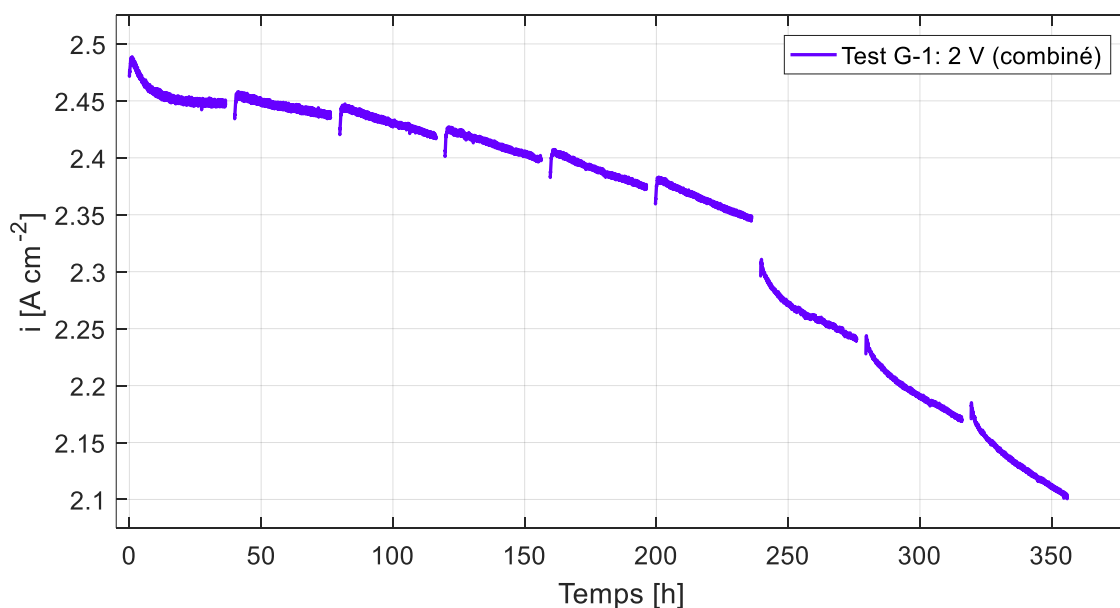


Figure 6.23. Test de vieillissement combiné avec une tension imposée de 2 V. Pendant les premiers six cycles la chute de tension est limitée à 1.48 V et pendant les trois derniers le potentiel tombe à une valeur proche de 0 V. La récupération de pertes réversibles n'est pas constatée pour ce test.

6.5.2.2 Analyse de la conductivité de l'eau : Test G et Test G-1

La **Figure 6.24** montre la conductivité de l'eau mesurée pendant le Test G (2V) pour lequel la chute de tension n'a pas été contrôlée. La conductivité moyenne est de $0.2 \mu\text{S cm}^{-1}$ mais la présence des pics au début de chaque cycle est remarquée. Lors de l'analyse des test à 1.8 V (**Figure 6.20**), les pics ont été associés à libération d'ions et à la récupération de performances,

cependant, dans ce cas ils sont relativement faibles par rapport à ceux déjà observés. C'est pourquoi aucune récupération des performances associée à ces pics n'a été observée au début des cycles du Test G (**Figure 6.22**).

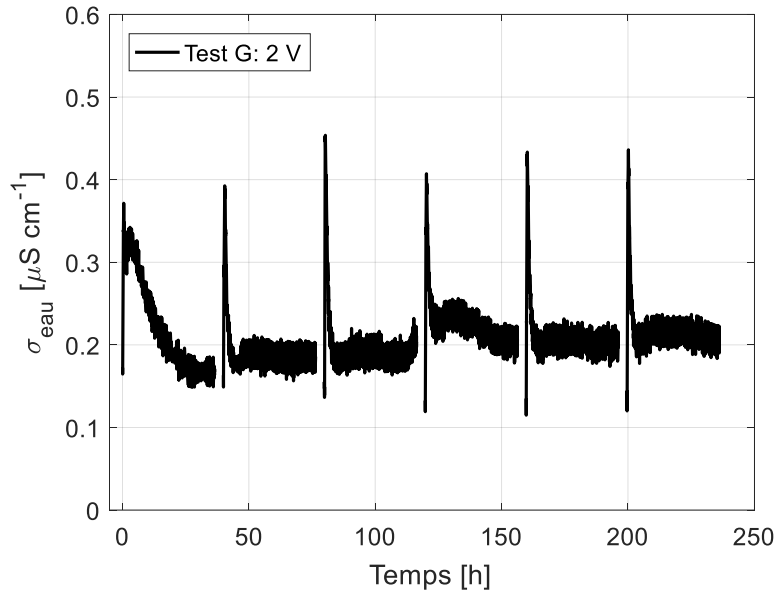


Figure 6.24. Conductivité de l'eau mesurée à la sortie de la cathode lors du Test G.

Parallèlement, la **Figure 6.25** montre la conductivité mesurée à la sortie de la cathode lors du Test G-1. Des pics sont à nouveau observés au début des cycles de la première partie du test. Comparés à ceux du Test G, leur amplitude est beaucoup plus élevée, atteignant des valeurs entre 2 et 3 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

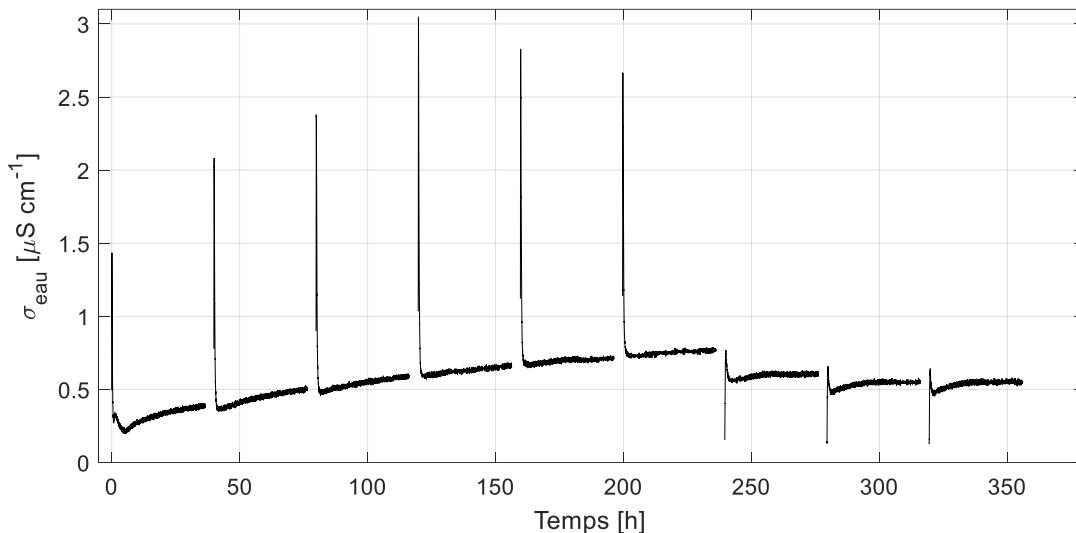


Figure 6.25. Conductivité de l'eau mesurée à la sortie de la cathode lors du Test G-1. Contrairement aux trois derniers cycles, les six premiers montrent un pic de conductivité sur la première heure.

La **Figure 6.26** montre une superposition de la tension et de la conductivité au début du troisième cycle. La conductivité augmente pendant les 5 premières minutes (contre 10 minutes du Test F-1). Par la suite, elle diminue et se stabilise au bout de 1 heure (contre 2 heures du Test F-1). Cela montre que le léger gain de performance de 20 mA et le pic de conductivité ont la même constante de temps, ce qui suggère que la récupération est due à une libération de cations qui contaminent l'AME, comme il a été mentionné dans la section 6.5.1.2.

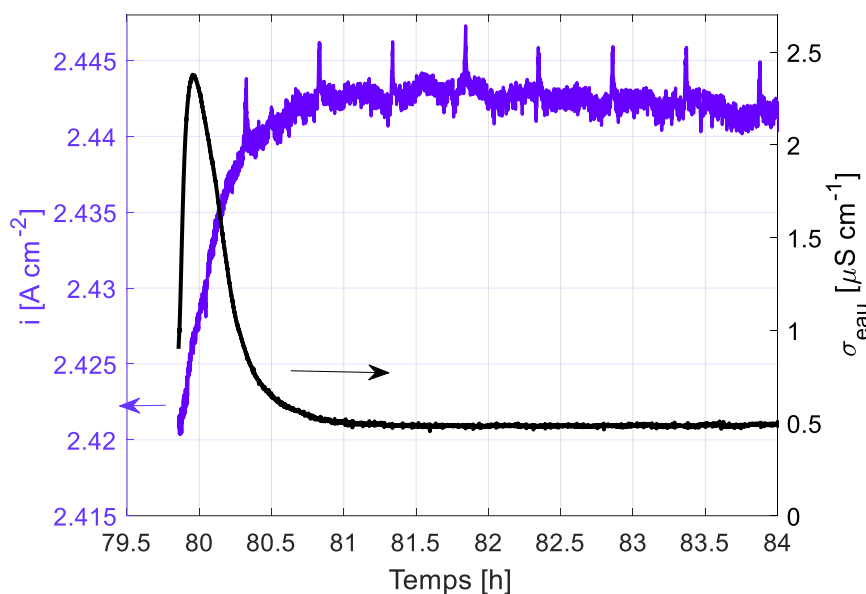


Figure 6.26 Superposition faite au début du troisième cycle du Test G-1. Pic de conductivité de l'eau en sortie de la cathode coïncidant avec la légère récupération de performance.

6.5.3 Analyse de la HFR : Test F à Test G-1

La **Figure 6.27** présente les résistances haute fréquence (HFR) mesurées au cours du temps pendant chaque étape de caractérisation des deux tests à 1.8 V (Test F et Test F-1) ainsi que des deux tests à 2 V (Test G et Test G-1).

- **Test F :**

Dans le cas du Test F, la HFR reste constante aux alentours de 167 mΩ cm². Cela est en accord avec les résultats présentés dans la section 5.5.1 (**Figure 6.17**) qui montrent que la performance moyenne de la cellule est constante et seulement des pertes réversibles ont été obtenues. Comme expliqué dans la section mentionnée, l'apparition des pertes réversibles est due à la contamination de la membrane, du ionomère, du catalyseur et/ou au changement d'état d'oxydation du catalyseur. La contamination de la membrane devrait avoir une influence sur la HFR puisqu'elle se traduit par une diminution de la conductivité ionique. Cependant, cette influence n'est pas observée. Cela est peut-être dû à l'une des hypothèses suivantes :

- L'influence sur la HFR n'est pas observée parce que toutes les mesures de spectroscopie ont été effectuées avant que le potentiel ne chute pendant l'étape de caractérisation, c'est-à-dire avant l'éventuelle libération d'ions. Si les mesures avaient été effectuées après la chute du potentiel, la HFR aurait dû diminuer par rapport aux mesures présentées ici.
- Les ions qui contaminent la membrane n'ont pas une influence significative sur la résistance. Par conséquent, les pertes réversibles observées sur les profils de densité de courant sont dues notamment au changement d'oxydation des catalyseurs ou à la pollution du catalyseur ou du ionomère dans l'électrode.

- **Test F-1 et Test G-1:**

Dans le cas du Test F-1 (1.8 V) et du Test G-1 (2 V), la HFR reste également constante aux alentours de $163 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ et de $162 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pendant la première partie des tests, ceci même si la densité de courant a diminué pendant les premiers 6 cycles de deux tests (**Figure 6.18** et **Figure 6.23**). Le fait que la HFR reste constante confirmerait la deuxième hypothèse mentionnée ci-dessus : la plupart des pertes sont dues au changement de l'état d'oxydation des électrodes ou à une pollution de l'électrode. Cependant, cela n'explique pas pourquoi les pertes sont récupérées pour un fonctionnement à 1.8 V et pas à 2 V. Cela confirme qu'il existe un seuil de tension critique entre 1.8 V et 2 V.

Il faut noter que la HFR augmente pendant la deuxième partie des deux tests, notamment pour le test à 2 V. Cela pourrait être dû à une oxydation plus importante de la PTL (probablement en TiO_3) lorsque des variations brutales de potentiel ont lieu. Par exemple, pendant l'étape de caractérisation lorsque le potentiel varie de 1.48V (mesure de courbe polarisation) à $\approx 0 \text{ V}$ (mesure de voltampérométrie) et ensuite il passe à 1.8 V ou 2 V en fonction du test. Ce comportement d'oxydation du titane peut être confirmé avec le digramme de Pourbaix présenté dans l'**Annexe B**. Ce diagramme montre que pour un $\text{pH}=0$ (milieu acide), le titane peut s'oxyder pour les potentiels proches de 2 V - 2.2 V (TiO_3) et pour les potentiels inférieurs à 0.2 V (productions d'ions Ti^{3+}), et entre les deux il y a une zone de passivation (TiO_2).

- **Test G :**

Dans le cas du Test G, la HFR a augmenté de la même façon que pour la deuxième partie du test G-1.

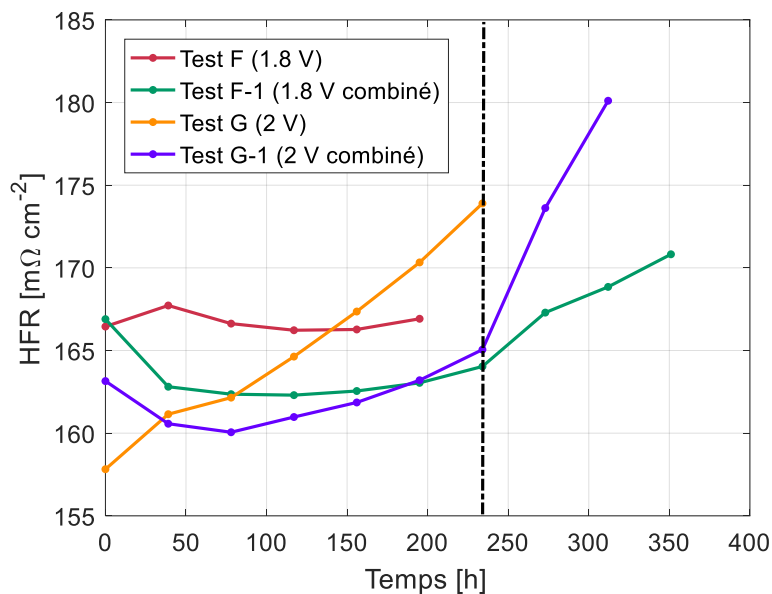


Figure 6.27. Comparaison des HFR au cours du temps des Test F à Test G-1.

6.5.4 Water starvation

La condition de *water starvation* peut être l'une des raisons de dégradation des électrolyseurs PEM.

L'étude bibliographique sur les cellules segmentées réalisée dans le **Chapitre 2** montre que certains auteurs se sont déjà intéressés aux effets de ce défaut de fonctionnement. Sun et al. [158] ainsi que Immerz et al. [159] ont déterminé un coefficient de stœchiométrie critique à partir duquel les performances et la distribution de la densité de courant sont fortement affectées ($\xi^* = 3$ et $\xi^* = 5$ respectivement).

Dans le **Chapitre 3**, nous avons démontré que le coefficient critique de la cellule utilisée pour la réalisation de cette thèse est aux alentours de $\xi^* = 7$. Dans ce chapitre nous avons étudié également le coefficient de diffusion à travers la membrane et alimentant en eau uniquement le côté cathode, ce qui a permis de déterminer des courants de diffusion en fonction de la température (des valeurs entre 0.45 A cm^{-2} et 0.65 A cm^{-2} pour des températures entre 50 °C et 80 °C).

Cependant, aucune publication n'a rapporté les effets sur la dégradation de l'électrolyseur lorsque l'alimentation en eau de l'anode est coupée complètement. L'étude présentée ci-dessous a été réalisée dans le but d'évaluer les performances de l'électrolyseur lorsque ce type de conditions extrêmes sont imposées.

La **Figure 6.28** montre la densité de courant enregistrée au fil du temps lors du test qui a été réalisé en mode potentiostatique à 2 V . Un débit de $33.33 \text{ ml h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ a été imposé des deux côtés de l'électrolyseur pendant les premières 33 heures de fonctionnement, ce qui équivaut à

une stœchiométrie de $\xi = 40$ pour une densité de courant de 2.47 A cm^{-2} . Ensuite, le débit de l'anode a été coupé tout en maintenant le débit de la cathode. Nous pouvons voir qu'après la coupure, la densité de courant est descendue à une valeur de 0.68 A cm^{-2} . Ce courant correspond au courant de diffusion, autrement dit, c'est le courant consommé par l'électrolyse de l'eau qui passe depuis la cathode vers l'anode à travers la membrane. Après 33 heures de fonctionnement, le débit de la cathode a été également coupé tout en maintenant la tension de la cellule à 2 V , ce qui a fait chuter le courant à une valeur proche de 0 A cm^{-2} .

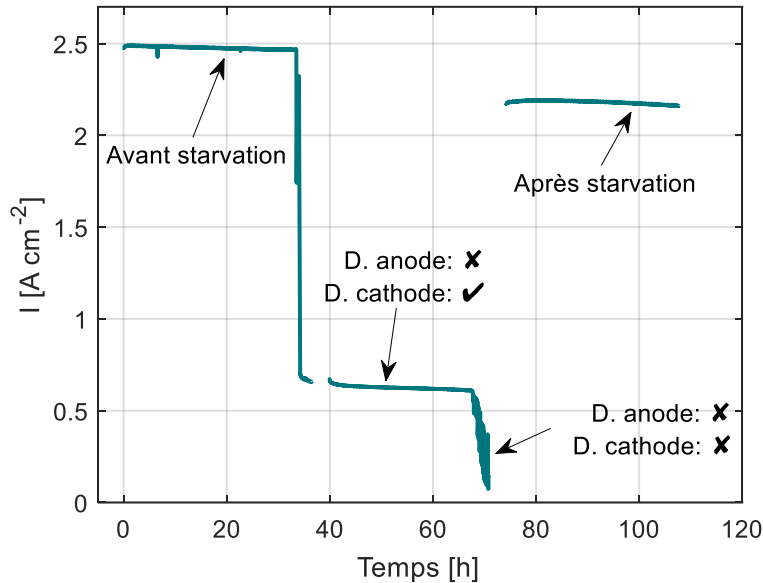


Figure 6.28. Test de dégradation en mode « water starvation » pour tension de cellule imposée de 2 V . Le débit de l'anode a été coupé complètement, ensuite celui de la cathode, et enfin les deux ont été rétablis.

Après cette procédure, les débits des deux côtés ont été rétablis aux valeurs mentionnées précédemment. Cependant, la densité de courant initiale n'a pas été retrouvée. La nouvelle densité de courant est de 2.19 A cm^{-2} , ce qui représente une dégradation de 280 mA cm^{-2} par rapport aux performances initiales.

La **Figure 6.29** compare les profils de densité de courant enregistrés grâce aux mesures d'évaluation réalisées lors de chacune des étapes décrites ci-dessus. Nous pouvons voir que le profil du courant de diffusion est homogène, ce qui indique que l'eau diffuse depuis la cathode de manière uniforme. De plus, nous pouvons remarquer la présence d'un courant résiduel à l'entrée de la cellule après la coupure des deux débits, ce qui peut être produit par de l'eau présente dans les tuyaux d'alimentation transportée par capillarité. De la même manière nous pouvons constater que le profil de densité de courant enregistré après le rétablissement des débits eau possède la même allure que le profil initial. Cela permet de conclure que la dégradation s'est produite de manière homogène le long de la cellule.

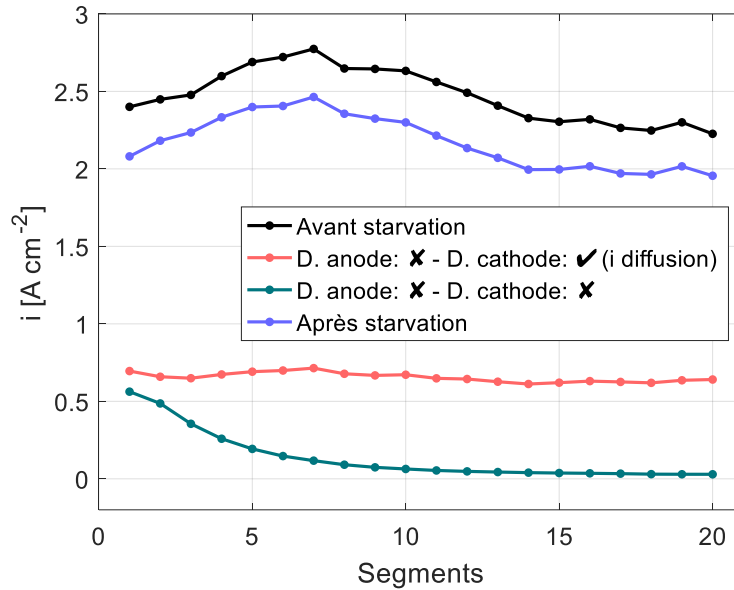


Figure 6.29. Comparaison des profils de densité de courant enregistrés lors du test de dégradation en mode « water starvation ».

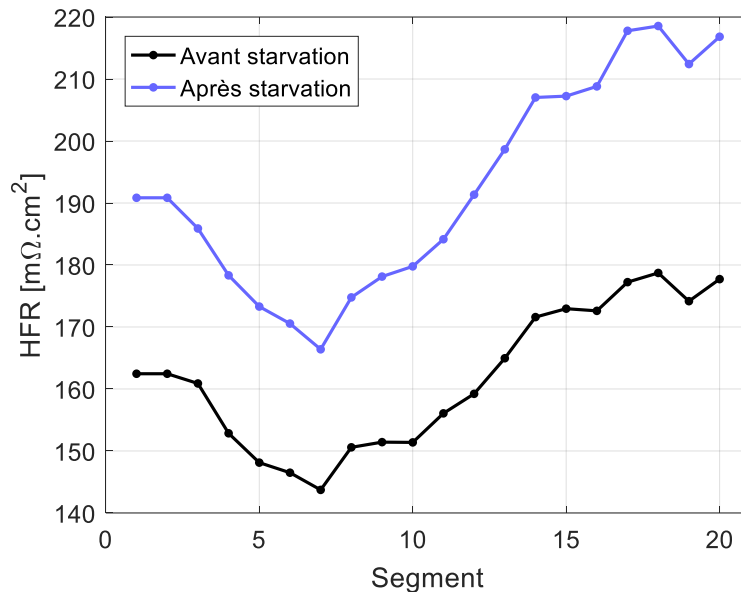


Figure 6.30. Comparaison des HFR locales avant et après le test de water starvation.

La **Figure 6.30** montre les HFRs locales avant et après le test. Nous pouvons constater que la HFRs a augmenté d'environ $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ pour tous les segments. Comme il a été expliqué dans les **Chapitres 2** et **6**, la résistance protonique de la membrane contribue en grande partie à la HFR. Ainsi, ces résultats suggèrent que la dégradation est liée à l'augmentation de la résistance de la membrane à cause des conditions extrêmes d'assèchement. Des études supplémentaires nous permettront de déterminer si ses pertes sont réversibles ou non. Le temps caractéristique de gonflement de la membrane sous contraintes mécanique peut être extrêmement long.

6.6 Conclusions

Un protocole de vieillissement spécifique a été développé. Ce protocole est composé principalement d'une étape de conditionnement de l'AME, une étape de fonctionnement (constant ou dynamique) et une étape de caractérisation qui cherche à suivre et à caractériser le vieillissement. Pendant l'étape de caractérisation, la chute du potentiel en dessous du potentiel thermoneutre peut être limitée.

Plusieurs tests de vieillissement au sein de la cellule d'électrolyse PEM ont été analysés dans ce chapitre. Les résultats ont été présentés en deux grands groupes selon le mode fonctionnement : galvanostatique et potentiostatique.

En premier lieu, pour le mode galvanostatique, trois tests ont été menés avec des conditions différentes de fonctionnement: 2 A cm^{-2} , 1 A cm^{-2} et 0.1 A cm^{-2} . Ensuite, deux tests supplémentaires ont été réalisés à 1 A cm^{-2} en augmentant le serrage de cellule et en utilisant une PTL avec un revêtement en or.

Ces tests ont permis de conclure que le fonctionnement à haute densité de courant, 2 A cm^{-2} , provoque un vieillissement plus accéléré que les autres modes de fonctionnement. De plus, avec la mesure de la HFR et de la résistance électrique des PTLs après leur utilisation, il a été déterminé que leur passivation est responsable en grande partie de la perte des performances. L'influence de cette passivation a été fortement diminuée en augmentant le serrage de la cellule puisque ceci a réduit les résistances de contact. Cela a permis d'obtenir un plus faible taux de dégradation.

Il a été trouvé aussi que l'utilisation d'une PTL avec un revêtement en or permet de limiter le vieillissement grâce à un meilleur contact électrique et à une limitation de la passivation. En outre, avec la mesure des densités de courants locales, il a été établi que le vieillissement se produit de manière homogène le long de la cellule.

En second lieu, pour le mode potentiostatique, des tests à 1.8 V et à 2 V ont été menés. Nous avons constaté que la plupart des pertes à 1.8 V sont récupérables lorsque le potentiel chute à une valeur proche de 0 V , ce qui n'a pas été le cas à 2 V . Ainsi, l'hypothèse de l'existence d'un seuil critique entre ces deux valeurs qui favorise la dégradation a été confirmée. De plus, la récupération des pertes réversibles a été attribuée à deux choses : l'évolution de l'état d'oxydation de catalyseurs et la libération d'ions qui contaminent l'AME. La deuxième de ces hypothèses a été analysée grâce à la mesure de la conductivité de l'eau à la sortie de la cathode.

Conclusions et perspectives

Grâce aux nouvelles applications de l'hydrogène et celles déjà existantes dans l'industrie, la demande d'hydrogène augmente chaque année. Avec elle émerge la nécessité de remplacer les méthodes de production qui sont polluantes. Parallèlement, il est nécessaire d'augmenter la participation des énergies renouvelables dans le mix énergétique afin d'accélérer la transition énergétique. La nécessité de stocker de l'énergie pour pallier l'intermittence de certaines sources émerge donc. Dans ce contexte, l'électrolyse PEM est une technologie avec des caractéristiques attrayantes qui permet de répondre à ces deux nécessités de manière combinée : elle peut produire de l'hydrogène vert, sans émettre des gaz à effet de serre, et cela peut être fait en utilisant l'énergie provenant des sources renouvelables.

Pour répondre à ces besoins, il faut améliorer la durabilité des électrolyseurs et augmenter la surface active des cellules constituant un empilement (ou stack) pour ainsi augmenter la puissance totale tout en limitant le coût. En augmentant la surface, des hétérogénéités de fonctionnement peuvent apparaître et elles ont des répercussions sur le rendement et la distribution de courant. Ces hétérogénéités peuvent être causées par des problèmes d'assemblage, de conception, des tolérances d'usinage trop importantes, des composants aux propriétés non homogènes, des problèmes thermiques et des problèmes de transport de matière. Dans la littérature, peu d'électrolyseurs segmentés ont été utilisés, ce qui a limité l'analyse des hétérogénéités de fonctionnement. De même, l'étude de la durabilité à l'échelle de la communauté scientifique est affectée par l'absence d'un protocole de vieillissement normalisé permettant de comparer les différents résultats de façon quantitative.

Cette thèse contribue à une meilleure compréhension des hétérogénéités de fonctionnement causées par les défauts de composants (notamment les PTL), le transport de matière et la distribution de température. De même, ces travaux abordent les mécanismes de vieillissement et les modes d'opération optimaux pour prolonger la durabilité des électrolyseurs.

Après un premier chapitre bibliographique portant sur les généralités de l'électrolyse et un second présentant la cellule segmentée, le banc de mesure et les techniques de caractérisation, quatre parties (chapitres de 3 à 6) présentent les études menées dans cette thèse.

Au sein de la première partie, l'influence des paramètres comme la température, la pression et la stœchiométrie d'eau a été vérifiée. De plus, les hétérogénéités causées par les faibles stœchiométries (*water starvation*) ont été étudiées. Les études réalisées dans cette partie ont permis de conclure que :

- Le coefficient de stœchiométrie critique d'eau est de $\xi^* = 7$. En dessous ce coefficient, les performances de la cellule chutent drastiquement. Cette valeur peut changer légèrement en fonction des caractéristiques des composants qui participent à l'acheminement de l'eau, comme les couches poreuses de transport (*Porous Transport Layer* - PTL) et les plaques bipolaires/terminales.
- Les effets d'un coefficient de stœchiométrie critique sont plus importants vers la sortie de la cellule où la densité de courant diminue en même temps que la tension de cellule augmente. Ces effets sont réversibles après une longue période d'hydratation. Cependant, une opération prolongée en dessous de la valeur critique à une haute densité de courant produirait un assèchement extrême de la membrane et des couches catalytiques, ce qui entraînerait une dégradation non-réversible.
- La chute du potentiel, lorsque l'alimentation électrique est déconnectée, est conditionnée par l'eau circulant dans l'électrolyseur. Lorsque l'eau reste immobile, le potentiel des électrodes se stabilise aux alentours de 0.75 V vs. RHE, ce qui a été attribué à un excès d'oxygène. En revanche, le potentiel tend vers 0 V vs. RHE lorsque l'eau est en circulation. Cela nous conduit à affirmer qu'une bonne gestion des arrêts consiste à arrêter la pompe cathodique et à laisser en marche la pompe anodique.

Dans la deuxième partie, l'influence de la PTL sur les hétérogénéités de fonctionnement et sur le rendement a été analysée en tenant compte de deux aspects : i) la résistance de contact avec la couche catalytique et ii) le transport de matière (ou gaz/eau). Pour ce faire, des expérimentations ont été réalisées avec quatre PTLs de caractéristiques différentes (distribution de taille de pores, porosité et perméabilité) et fabriquées à partir de poudre de titane frittée. Pour compléter les analyses, un modèle de résistance de constriction dans la couche catalytique a été proposé. Les études réalisées dans cette partie ont permis de conclure que :

- Optimiser les caractéristiques de la PTL est essentiel pour assurer un équilibre entre le transport de gaz/eau et le transport des charges électriques. Une petite porosité augmente la surface de contact avec la couche catalytique mais empêche l'évacuation d'oxygène. Les grands pores facilitent le transport de gaz/eau pour une porosité donnée, mais parallèlement, ils augmentent la résistance électrique car les points de contact (formant la surface de contact) sont plus éloignés les uns des autres.

Les meilleures performances ont été obtenues pour une PTL avec une taille de pore moyenne de 10 μm et une porosité d'environ 30% qui a conduit à une résistance de contact plus faible avec la couche catalytique, en particulier à des densités de courant élevées.

- La résistance de contact entre la PTL et la couche catalytique est en réalité la somme de trois résistances : la résistance de la couche d'oxyde de titane recouvrant les particules de la PTL, la résistance de constriction due au transfert d'électrons dans la PTL et la résistance de constriction relative au transfert d'électrons en trois dimensions dans la couche catalytique. Grâce au modèle de cette dernière résistance, il a été démontré que la taille optimale des pores de la PTL n'est pas intrinsèque à la PTL mais dépend du régime de fonctionnement de l'électrolyseur (pression, température, courant), et de l'épaisseur et de la conductivité électrique de la couche catalytique.
- Les caractéristiques structurelles (la taille de pores, la porosité et la perméabilité) peuvent varier au sein d'une même PTL, ce qui est inhérent au processus de fabrication des milieux poreux. Ces variations entraînent à leur tour des hétérogénéités de fonctionnement au sein de l'électrolyseur. Au cours de cette thèse, l'apparition de problèmes de transport localisés a ainsi été observée dans certaines zones lorsque la perméabilité augmente et la porosité diminue. Ces problèmes se manifestent par une baisse de la densité de courant et une augmentation de la tension de la cellule.
- L'augmentation de la pression de fonctionnement réduit les effets des problèmes transport de matière et augmente la plage de densité de courant limite. En effet, la pression réduit la taille des bulles d'oxygène, ce qui facilite leur expulsion et laisse plus d'espace disponible pour l'arrivée d'eau jusqu'à la couche catalytique.

Dans une troisième partie, les hétérogénéités de fonctionnement liées à la distribution de température ont été analysées. Pour ce faire, une nouvelle méthode permettant de caractériser la température de la membrane à partir de la résistance haute fréquence (HFR) a été proposée. Les études réalisées dans cette partie ont permis de conclure que :

- Il existe un écart de température entre la membrane et l'eau circulant dans les canaux. Cet écart reste limité à 4 °C pour les densités de courant inférieures à 1 A cm⁻². En revanche, l'écart peut atteindre 13°C pour une densité de courant maximum de 3.3 A cm⁻² avec une stœchiométrie d'eau de 50.
- La température de la membrane est hétérogène ou homogène entre l'entrée et la sortie selon la température de la cellule et de l'eau dans les canaux. Elle est homogène pour les faibles densités de courant. En revanche, pour les hautes densités de courant (supérieures à 1.7 A cm⁻²), la température augmente localement en sortie de la cellule en raison de la quantité importante de chaleur à évacuer.
- La densité de courant évolue conjointement à la température de la membrane. Elle est homogène à basse intensité et devient hétérogène à haute intensité. Ainsi, lorsque la

température augmente vers la sortie de la cellule, la densité de courant augmente également dans cette zone. Des variations allant jusqu'à 16 % par rapport à la distribution de référence ont été observées.

Ces résultats nous conduisent à affirmer que dans un électrolyseur industriel présentant une grande différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie, la température de la membrane et la densité de courant seront eux aussi très hétérogènes avec une augmentation des deux vers la sortie.

Dans la quatrième et dernière partie, les mécanismes de vieillissement ont été étudiés. Pour ce faire, un protocole de dégradation a été développé et utilisé lors de différents tests (dynamique avec des paliers de 2 minutes de 0 et 1 A cm⁻², ou constant à 2 A cm⁻², 1 A cm⁻², 1.8 V et à 2 V). En utilisant ce protocole: les effets induits par les hautes densités de courant ont été observés ; la passivation de la PTL et les effets d'un revêtement d'or ont été analysés ; les conséquences de la chute du potentiel en sous du potentiel thermoneutre ont été étudiées. En outre, les AMEs vieillis ont été analysés (*post-portem*) en collaboration avec le LEPMI de Grenoble. Les points suivants sont à retenir :

- La passivation de la PTL est responsable d'une grande partie des pertes de performances. La couche d'oxyde de titane contribue à une augmentation de la résistance entre la PTL et l'AME. Ces effets sont d'autant plus flagrants lorsque la contrainte de serrage n'est pas optimale.

L'utilisation d'un revêtement en or limite les effets de la passivation et permet d'améliorer les performances entre 5 % et 10 %. Néanmoins, l'or peut s'oxyder lorsque le potentiel est supérieur à 1,5 V. En conséquence, d'autres revêtements doivent être envisagés, par exemple un revêtement en iridium.

- Le vieillissement (non réversible) au niveau du catalyseur cathodique est causé principalement par des phénomènes de dissolution/déposition et d'agglomération/agrégation des particules, ce qui diminue la surface active électrochimique.

- À haute densité de courant et haut potentiel la dégradation est plus importante. Le fonctionnement prolongé en dessus de 2 V provoque une augmentation exponentielle du vieillissement, autrement dit un emballement. Même si le potentiel et le courant sont liés, c'est en réalité le potentiel qui pilote le vieillissement et la durabilité des composants. En conséquence, le fonctionnement en mode potentiostatique offre une meilleure option pour identifier les mécanismes de vieillissement.

Il existe un seuil critique de vieillissement entre 1.8 V et 2 V. La plupart des pertes obtenues à 1.8 V sont réversibles, ce qui n'est pas le cas à 2 V. Ainsi, ce seuil détermine la réversibilité ou non du vieillissement.

- Les pertes réversibles peuvent être récupérées lorsque le potentiel de la cellule chute à une valeur proche de 0 V. Toutefois, la nature de ces pertes n'est pas encore claire. Elles sont vraisemblablement dues à un changement de l'état d'oxydation des catalyseurs et à une contamination de l'AME avec des ions.

Pour conclure, les hétérogénéités de fonctionnement identifiées au cours de cette thèse sont susceptibles d'apparaître facilement au sein des électrolyseurs industriels. Pour limiter leur apparition, l'homogénéité des composants comme la PTL doit être vérifiée.

De la même manière, la différence de température entre l'entrée et la sortie de l'électrolyseur doit être réduite au minimum afin d'homogénéiser la température de l'AME et donc la distribution de courant. La maîtrise de ces paramètres permettra par exemple d'augmenter la température moyenne de l'électrolyseur et ainsi son rendement.

D'un autre côté, le potentiel de cellule ne doit pas dépasser les 2 V pour réduire le taux de vieillissement. Finalement, l'électrolyseur doit être arrêté sporadiquement pour récupérer les pertes réversibles.

Plusieurs perspectives peuvent être proposées pour assurer la continuité des travaux réalisés au cours de cette thèse :

- Les problèmes de transport de matière (gaz/eau) à travers la PTL doivent encore être mieux compris. Ceci pourrait être fait avec un modèle couplé avec les résultats expérimentaux décrivant le transport diphasique en fonction de paramètres comme la pression et le courant limite.
- L'estimation de la température de l'AME en fonction de la densité de courant pourrait être complétée par un modèle thermique. L'association des résultats expérimentaux et d'un tel modèle permettrait de déterminer les conditions optimales de température pour limiter les hétérogénéités associées.
- Le revêtement en or utilisé pour la PTL pourrait être remplacé par d'autres matériaux plus stables au-delà de 1.5 V, comme l'iridium. Cela contribuerait à l'augmentation du rendement et de la durabilité de l'électrolyseur. Il resterait à faire le bilan entre le bénéfice et l'impact sur les prix de production.
- D'autres tests de vieillissement doivent être effectués pour continuer la compréhension des mécanismes mis en jeu. Ces tests pourraient être accompagnés d'une mesure de la conductivité de l'eau à la sortie de la cellule pour identifier le moment où des ions contaminants sont libérés.
- Au sujet de la récupération des pertes réversibles, il est nécessaire de déterminer la fréquence et la durée optimale des arrêts de l'électrolyseur. De plus, ce serait convenable

d'évaluer si la chute du potentiel à 0.8 V vs. RHE a les mêmes effets qu'une chute à 0 V vs. RHE.

- Tous les tests présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec une pression équilibrée entre l'anode et la cathode. Il serait intéressant de mener des tests sous une configuration de pression différentielle entre les deux compartiments afin d'analyser les effets sur les hétérogénéités de fonctionnement et sur le rendement.

De même, une différence de température entre l'anode et la cathode pourrait être étudiée.

Annexe A. Résistance de constriction

Le but de l'étude suivante est de fournir un modèle analytique permettant de décrire la « résistance de constriction » R_{CL}^c [$\Omega \text{ cm}^2$], qui est associée au transfert en trois dimensions des électrons de la couche de catalytique à la PTL. Pour ce faire, le système axisymétrique ci-dessous a été utilisé.

La couche catalytique a été modélisée comme un milieu poreux formé par des cylindres parallèles de rayon R [m] et de hauteur e [m], où e représente l'épaisseur de la couche comme le montre la **Figure 4.5**. La partie basse des cylindres est au contact de la membrane et la partie supérieure au contact de la PTL. Les charges sont transférées entre la PTL et la couche catalytique au travers de cette surface représentée par un cercle de rayon a [m].

Nous pouvons déduire d'après cette description que le diamètre des pores (D_p) de la PTL est donné par la distance entre deux surfaces de contact :

$$D_p = 2R - 2a \quad (1)$$

De la même manière, la porosité de la PTL est calculée en fonction du rapport entre a et R , comme le montre l'équation suivante :

$$\epsilon = 1 - \frac{a^2}{R^2} \quad (2)$$

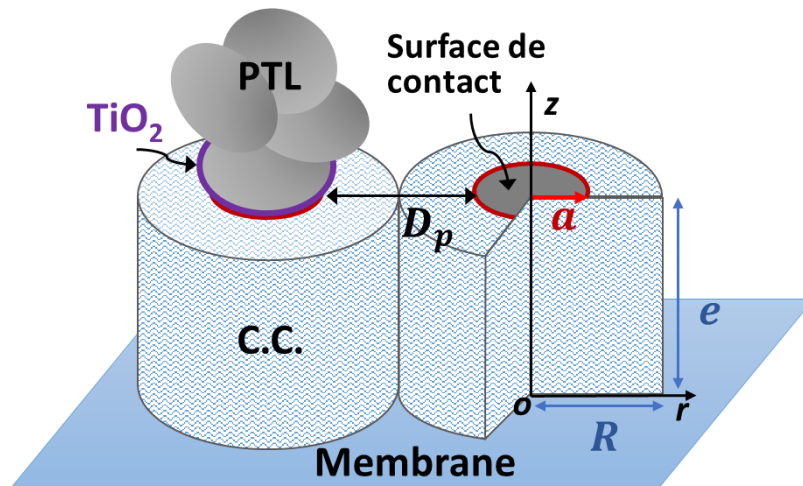


Figure A.1. Représentation d'un point de contact entre la PTL et l'électrode (couche catalytique) - Discrétisation du système avec une géométrie cylindrique

D'après le système axisymétrique proposé, le potentiel dans la couche catalytique $V(r,z)$ a été calculé en utilisant la loi d'Ohm locale et l'équation de conservation de charge en régime permanent, équations (3) et (4) respectivement :

$$\vec{i} = -\sigma \vec{\nabla}V \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i} = p_0 \quad (4)$$

Où V [V] est le potentiel, σ [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$] est la conductivité de la couche catalytique, et p_0 [A m^{-3}] représente la production volumique et uniforme de charges dans la couche catalytique. En combinant ces deux équations, l'équation différentielle suivante est obtenue :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{p_0}{\sigma} = 0 \quad (5)$$

Etant donné que les charges électriques induites par la réaction de dégagement d'oxygène ne peuvent pas traverser la membrane ($z=0$) et qu'elles sont transférées uniquement vers la PTL ($z=e$) au travers de l'épaisseur de l'électrode, les conditions limites associées à l'équation (5) peuvent être fixées comme suit:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=0} &= 0 & \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0 \\ -\sigma \left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=e} &= i_0(r) & \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r=R} &= 0 \end{aligned}$$

Où $i_0(r)$ [A m^{-2}] est la densité de courant qui passe au travers de la surface de contact. La solution particulière peut être trouvée en $r = 0$:

$$V_{part} = -\frac{p_0}{2\sigma} z^2 \quad (6)$$

Ensuite, V peut être réécrit en termes d'une nouvelle fonction θ :

$$V = \theta - \frac{p_0}{2\sigma} z^2 \quad (7)$$

L'équation différentielle initiale et ses conditions limites sont réécrites en termes de la nouvelle fonction $\theta(r, z)$ qui dépend à la fois des coordonnées r et z :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} &= 0 & (8) \\ \left. \frac{\partial \theta}{\partial z} \right|_{z=0} &= 0 & \left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0 \end{aligned}$$

$$-\sigma \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} - \frac{p_o}{2\sigma} z^2 \right) \Big|_{z=e} = \Phi_0(r) \qquad \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0$$

Le nouveau système peut être résolu par la méthode de séparation de variables. Pour ce faire, $\theta(r, z)$ est écrit comme le produit entre une fonction $R^*(r)$, dépendante uniquement de r , et une fonction $Z^*(z)$, qui ne dépend que de z :

$$\theta(r, z) = R^*(r) \times Z^*(z) \tag{9}$$

En introduisant l'équation (9) dans l'équation (8), nous obtenons :

$$Z^* \frac{\partial^2 R^*}{\partial r^2} + \frac{Z^*}{r} \frac{\partial R^*}{\partial r} + R^* \frac{\partial^2 Z^*}{\partial z^2} = 0 \tag{10}$$

Par séparation de variables, nous obtenons une égalité entre une fonction de r et une fonction de z exclusivement. Ces deux fonctions doivent donc être constantes ($-\alpha^2$).

$$\frac{1}{R^*} \left(\frac{\partial^2 R^*}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R^*}{\partial r} \right) = -\frac{1}{Z^*} \frac{\partial^2 Z^*}{\partial z^2} = -\alpha^2 \tag{11}$$

Solution de la fonction $Z^*(z)$:

$$\frac{\partial^2 Z^*}{\partial z^2} - Z^* \alpha^2 = 0 \tag{12}$$

$$Z^*(z) = A. \cosh(\alpha z) + B. \sinh(\alpha z) \tag{13}$$

En appliquant les conditions limites à l'équation (13), nous trouvons la valeur de la constant $B = 0$:

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=0} = R^*(r) \frac{\partial Z^*}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad \Rightarrow \quad B. \alpha. \cosh(\alpha z) R^*(r) = 0$$

Solution pour la fonction en $R^*(r)$:

$$\frac{\partial^2 R^*}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R^*}{\partial r} + R \alpha^2 = 0 \tag{14}$$

Si la fonction de r est multipliée par r^2 et si nous déclarons que $\rho = ar$, la fonction peut être réécrite ainsi .

$$\rho^2 \frac{\partial^2 R^*}{\partial \rho^2} + \rho \frac{\partial R^*}{\partial \rho} + \rho^2 R^* = 0 \tag{15}$$

Cette équation a la forme de l'équation différentielle de Bessel, dont le résultat est donné par la fonction de Bessel $R^*(\rho) = J_0(\rho)$. En utilisant les conditions aux limites, nous trouvons que la solution est $-J_1(\alpha R) = 0$:

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=R} = Z^*(z) \left. \frac{\partial R^*}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial J_0(\alpha r)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad \Rightarrow \quad -J_1(\alpha R) = 0$$

L'égalité $-J_1(\alpha R) = 0$ a une infinité de solutions $\omega_n = \alpha_n R$. En conséquence, la fonction de r peut-être réécrite ainsi

$$R_n^*(r) = J_0(\alpha_n r) \quad \Rightarrow \quad R^*(r) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n^*(r) \quad (16)$$

En combinant les solutions des fonctions de r et de z , la solution de $\theta(r, z)$ est:

$$\theta(r, z) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) \cosh(\alpha_n z) \quad (17)$$

Où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce, les valeurs α_n sont donnés par les racines de la fonction de Bessel J_1 et la valeur de A_0 est obtenue en utilisant la première racine de J_1 , ($\alpha_0 = 0$).

Valeurs de A_n :

Les valeurs de A_n sont trouvées en utilisant les conditions limites:

$$-\sigma \left. \frac{\partial \theta}{\partial z} \right|_{z=e} = -\sigma \sum_{n=1}^{\infty} A_n \alpha_n \sinh(\alpha_n e) J_0(\alpha_n r) = f(r) = i_0(r) - \frac{p_0 e^2}{2} \quad (18)$$

Les fonctions J de Bessel étant orthogonales entre elles, nous pouvons écrire :

$$\int_0^R r dr f(r) J_0(\alpha_n r) = -\sigma \int_0^R r dr \sum_{n=1}^{\infty} A_n \alpha_n \sinh(\alpha_n e) J_0(\alpha_n r) J_0(\alpha_n r) \quad (19)$$

$$\int_0^R r dr f(r) J_0(\alpha_n r) = -\sigma \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^R r dr A_n \alpha_n \sinh(\alpha_n e) J_0(\alpha_n r) J_0(\alpha_n r) \quad (20)$$

$$\int_0^R r dr f(r) J_0(\alpha_n r) = \int_0^R r dr \underbrace{(-\sigma) A_n \alpha_n \sinh(\alpha_n e)}_{B_n} J_0^2(\alpha_n r) \quad (21)$$

$$B_n = \frac{\int_0^R r dr f(r) J_0(\alpha_n r)}{\int_0^R r dr J_0^2(\alpha_n r)} \quad (22)$$

Où le numérateur et le dénominateur de l'équation (22) sont donnés par les équations (23) et (24) respectivement :

$$\int_0^R r dr f(r) J_0(\alpha_n r) = \underbrace{\int_0^R r dr (-p_0 e) J_0(\alpha_n r)}_0 + \int_0^a i_0 r dr J_0(\alpha_n r) \quad (23)$$

$$\int_0^R r J_0^2(\alpha_n r) dr = \frac{R^2}{2} \left[J_0^2(\alpha_n R) + \underbrace{J_1^2(\alpha_n R)}_0 \right] \quad (24)$$

Avec la densité de courant exprimée en fonction de la production volumique de charges ($\phi_0 = \frac{p_0 R^2 e}{a^2}$), l'équation (22) devient :

$$B_n = \frac{p_0 R^2 e \frac{a}{\alpha_n} J_1(\alpha_n a)}{a^2 \frac{R^2}{2} J_0^2(\alpha_n R)} = -\sigma A_n \alpha_n \sinh(\alpha_n e) \quad (25)$$

Ensuite, une expression pour les valeurs de A_n est trouvée (avec $\omega_n = \alpha_n R$) :

$$A_n = -\frac{1}{\sigma \alpha_n \sinh\left(\frac{\omega_n e}{R}\right)} \frac{p_0 R^2 e \frac{a}{\alpha_n} J_1(\omega_n a/R)}{a^2 \frac{R^2}{2} J_0^2(\omega_n)} \quad (26)$$

Solution de l'équation différentielle :

Finalement, la solution à l'équation différentielle est trouvée en combinant les équations (26) et (17) avec l'équation (7) :

$$V(r, z) = \theta(r, z) - \frac{p_0 z^2}{2\sigma} = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) \cosh(\alpha_n z) - \frac{p_0 z^2}{2\sigma} \quad (27)$$

Expression de la résistance de constriction

Une fois trouvée la solution à l'équation différentielle, l'expression de la résistance de constriction a été déduite à partir de la relation suivante :

$$R_{CL}^c = \frac{\langle \bar{V} \rangle - \bar{V}(z = e)}{I} \quad (28)$$

Où $I = p_0 \pi R^2 e$ [A] est le courant total, $\bar{V}(z = e)$ est le potentiel moyenné sur la surface de contact, et $\langle \bar{V} \rangle$ est le potentiel moyenné sur le volume de la couche catalytique, lequel peut être utilisé calculé la production de charge a été supposée uniforme.

Ainsi, le potentiel dans le volume de la couche catalytique est donné par l'expression:

$$\langle \bar{V} \rangle = \frac{1}{v_{CL}} \iiint_V V(r, z) r dr dz d\theta \quad (29)$$

Avec le volume de la couche catalytique $v_{CL} = \pi R^2 e$, nous trouvons :

$$\langle \bar{V} \rangle = A_0 - \frac{p_0 e^2}{\sigma 6} \quad (30)$$

De la même manière, le potentiel à l'interface de contact est :

$$\bar{V}(z = e) = \frac{1}{S_a} \iint_{S_a} V(r, z = e) r dr d\theta \quad (31)$$

Avec la surface de contact $S_a = \pi a^2$, nous trouvons :

$$\bar{V}(z = e) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cosh(\alpha_n e) \frac{2}{a \alpha_n} J_1(\alpha_n a) - \frac{p_0 e^2}{2\sigma} \quad (32)$$

Enfin, l'expression (33) qui décrit la résistance de constriction est trouvée en fonction des paramètres mentionnés précédemment :

$$R_{CL}^c = \frac{e}{3\sigma\pi R^2} + \frac{4R}{\pi\sigma a^2} \sum \frac{J_1^2\left(\frac{\omega_n a}{R}\right) \cosh\left(\frac{\omega_n e}{R}\right)}{\omega_n^3 J_0^2(\omega_n) \sinh\left(\frac{\omega_n e}{R}\right)} \quad (33)$$

Le premier terme de cette expression est la résistance 1D de la couche catalytique, c'est-à-dire la résistance électrique lorsque le transfert d'électrons est parallèle à la direction z (perpendiculaire à l'épaisseur). Le second terme, exprimé sous forme de somme infinie, est lié à la résistance supplémentaire provoquée par la constriction des lignes de flux, c'est-à-dire le caractère 3D du transfert d'électrons dans la couche catalytique.

Annexe B. Diagrammes de Pourbaix

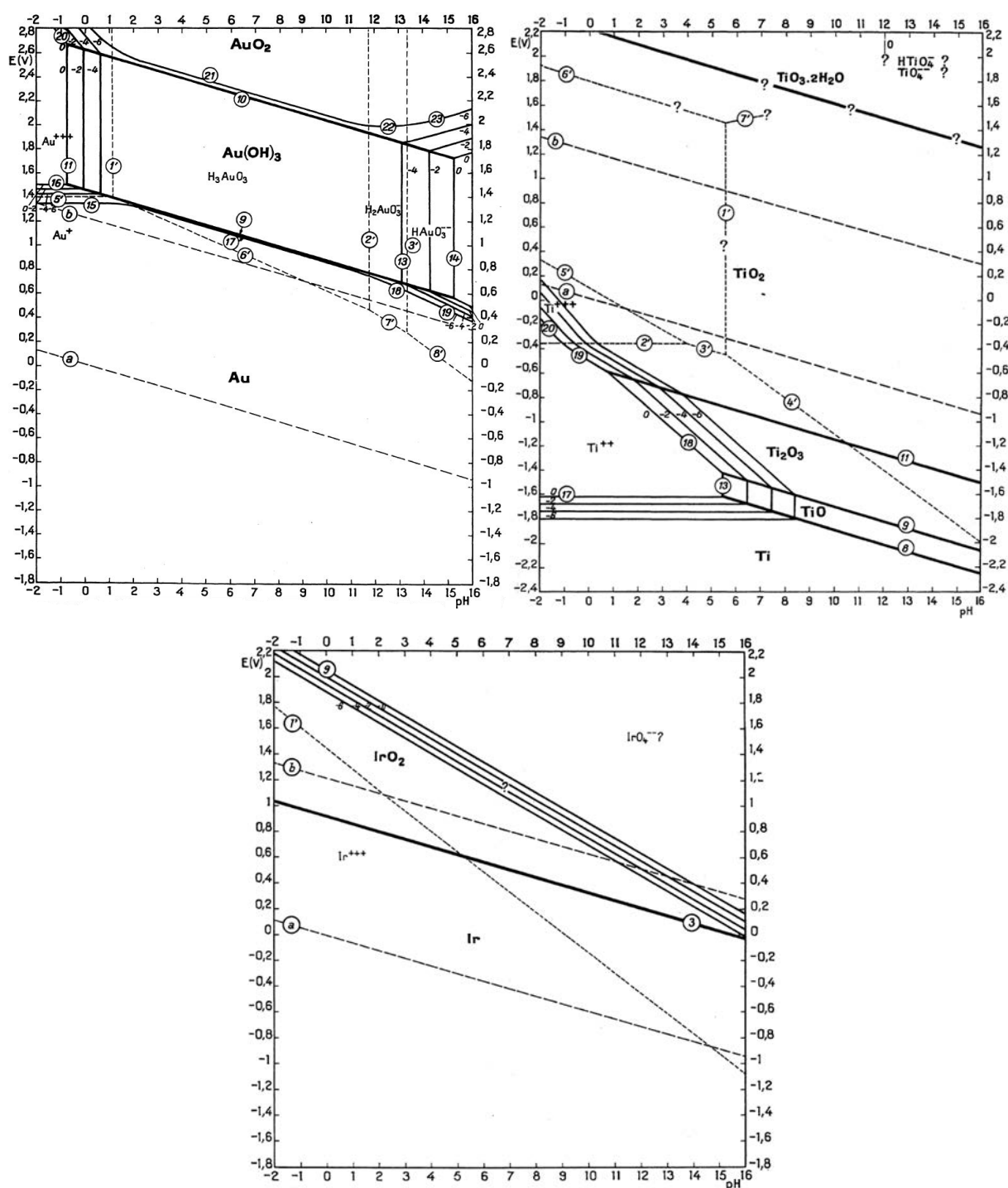


Figure B.1. Diagramme d'équilibre potentiel-pH (Diagramme de Pourbaix) à 25 °C pour le système : (a) or-eau, (b) titane-eau et (c) iridium-eau. Source : [202]

Bibliographie

- [1] IEA, "The Future of Hydrogen," 2020. Accessed: Jan. 23, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [2] R. Amirante, E. Cassone, E. Distaso, and P. Tamburrano, "Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies," *Energy Convers. Manag.*, vol. 132, pp. 372–387, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.046>.
- [3] M. C. Argyrou, P. Christodoulides, and S. A. Kalogirou, "Energy storage for electricity generation and related processes: Technologies appraisal and grid scale applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, pp. 804–821, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.044>.
- [4] T. M. I. Mahlia, T. J. Saktisahdan, A. Jannifar, M. H. Hasan, and H. S. C. Matseelar, "A review of available methods and development on energy storage; technology update," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 33, pp. 532–545, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.068>.
- [5] A. Castillo and D. F. Gayme, "Grid-scale energy storage applications in renewable energy integration: A survey," *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 885–894, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.063>.
- [6] K. E. Lamb, M. D. Dolan, and D. F. Kennedy, "Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 7, pp. 3580–3593, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.024>.
- [7] A. Yapicioglu and I. Dincer, "A review on clean ammonia as a potential fuel for power generators," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 103, pp. 96–108, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.023>.
- [8] D. Bessarabov and P. Millet, *PEM Water electrolysis*. El sevier, 2018.
- [9] IRENA (2019), "Hydrogen: A renewable energy perspective," 2020. Accessed: Jan. 23, 2020. [Online]. Available: www.irena.org/publications.
- [10] M. Thema, F. Bauer, and M. Sterner, "Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 112, pp. 775–787, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030>.
- [11] C. J. Quarton and S. Samsatli, "Power-to-gas for injection into the gas grid: What can we learn from real-life projects, economic assessments and systems modelling?," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 98, pp. 302–316, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.007>.
- [12] H. Blanco and A. Faaij, "A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 1049–1086, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.062>.
- [13] E4tech, "The Fuel Cell Industry Review," 2018. [Online]. Available: www.californiahydrogen.org/wpcontent/uploads/2019/01/TheFuelCellIndustryReview2018.pdf.
- [14] B. Simian, "Le verdissement des matériels roulants du transport ferroviaire en France,"

- Paris, 2018. [Online]. Available: https://www.economie.gouv.fr/files/files/directions_services/cge/verdissement_flotte_ferroviaire.pdf.
- [15] M. J. Kippers *et al.*, "Pilot project on hydrogen injection in natural gas on Island of Ameland in The Netherlands," *Int. Gas Res. Conf. Proc.*, vol. 2, pp. 1163–1177, 2011.
- [16] IEA, "Data and statistics, France CO₂ emissions," 2020. [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=FRANCE&fuel=CO₂ emissions&indicator=Total CO₂ emissions](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=FRANCE&fuel=CO2%20emissions&indicator=Total%20CO2%20emissions) (accessed Jan. 23, 2020).
- [17] IRENA (2018), "Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition," Abu Dhabi, 2020. [Online]. Available: www.irena.org/publications.
- [18] M. Ni, M. Leung, and D. Leung, "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2337–2354, May 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.
- [19] J. Kim *et al.*, "Hybrid-solid oxide electrolysis cell: A new strategy for efficient hydrogen production," *Nano Energy*, vol. 44, pp. 121–126, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.074>.
- [20] M. A. Laguna-Bercero, "Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review," *J. Power Sources*, vol. 203, pp. 4–16, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>.
- [21] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [22] X. Zhang, Y. Song, G. Wang, and X. Bao, "Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes," *J. Energy Chem.*, vol. 26, no. 5, pp. 839–853, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.003>.
- [23] A. Vourros, V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, and M. Stoukides, "Chemical reactors with high temperature proton conductors as a main component: Progress in the past decade," *Solid State Ionics*, vol. 306, pp. 76–81, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.019>.
- [24] Y. Wang, W. Li, L. Ma, W. Li, and X. Liu, "Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review," *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.026>.
- [25] V. Venkataraman *et al.*, "Reversible solid oxide systems for energy and chemical applications – Review & perspectives," *J. Energy Storage*, vol. 24, p. 100782, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100782>.
- [26] R. Haugrud, "High Temperature Proton Conductors - Fundamentals and Functionalities," in *Progress in Thermodynamics, Diffusion, Ion and Proton Transport of Ionic Compounds and Ion-Conducting Polymer Films*, 2016, vol. 8, pp. 31–79, doi: 10.4028/www.scientific.net/DF.8.31.
- [27] R. S. El-Emam and H. Özcan, "Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production," *J. Clean. Prod.*, vol. 220, pp. 593–609, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.309.
- [28] M. David, C. Ocampo-Martínez, and R. Sánchez-Peña, "Advances in alkaline water electrolyzers: A review," *J. Energy Storage*, vol. 23, no. December 2018, pp. 392–403, 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.03.001.
- [29] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen

- production and applications,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [30] A. Ursúa, L. M. Gandía, and P. Sanchis, “Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends,” *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012, doi: [10.1109/JPROC.2011.2156750](https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750).
- [31] M. Schalenbach, A. R. Zeradjanin, O. Kasian, S. Cherevko, and K. J. J. Mayrhofer, “A perspective on low-temperature water electrolysis - Challenges in alkaline and acidic technology,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 1173–1226, 2018, doi: [10.20964/2018.02.26](https://doi.org/10.20964/2018.02.26).
- [32] J. Chi and H. Yu, “Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production,” *Chinese J. Catal.*, vol. 39, no. 3, pp. 390–394, 2018, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
- [33] B. Yuzer, H. Selcuk, G. Chehade, M. E. Demir, and I. Dincer, “Evaluation of hydrogen production via electrolysis with ion exchange membranes,” *Energy*, vol. 190, p. 116420, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116420>.
- [34] P. Fortin, T. Khoza, X. Cao, S. Y. Martinsen, A. O. Barnett, and S. Holdcroft, “High-performance alkaline water electrolysis using Aemion™ anion exchange membranes,” *J. Power Sources*, vol. 451, p. 227814, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227814>.
- [35] A. Habrioux, C. Morais, T. W. Napporn, and B. Kokoh, “Recent trends in hydrogen and oxygen electrocatalysis for anion exchange membrane technologies,” *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.018>.
- [36] J. Parrondo, C. G. Arges, M. Niedzwiecki, E. B. Anderson, K. E. Ayers, and V. Ramani, “Degradation of anion exchange membranes used for hydrogen production by ultrapure water electrolysis,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 19, pp. 9875–9879, 2014, doi: [10.1039/C3RA46630B](https://doi.org/10.1039/C3RA46630B).
- [37] H. Ito, N. Kawaguchi, S. Someya, and T. Munakata, “Pressurized operation of anion exchange membrane water electrolysis,” *Electrochim. Acta*, vol. 297, pp. 188–196, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.077>.
- [38] I. Vincent and D. Bessarabov, “Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 1690–1704, 2018, doi: [10.1016/j.rser.2017.05.258](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258).
- [39] A. Buttler and H. Spliethoff, “Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. February 2017, pp. 2440–2454, 2018, doi: [10.1016/j.rser.2017.09.003](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003).
- [40] G. Gahleitner, “Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2039–2061, Feb. 2013, doi: [10.1016/j.ijhydene.2012.12.010](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.010).
- [41] U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler, and T. J. Schmidt, “Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. F387–F399, 2017, doi: [10.1149/2.1441704jes](https://doi.org/10.1149/2.1441704jes).
- [42] C. Lamy and P. Millet, “A critical review on the definitions used to calculate the energy efficiency coefficients of water electrolysis cells working under near ambient temperature conditions,” *J. Power Sources*, vol. 447, no. November 2019, p. 227350, 2020, doi: [10.1016/j.jpowsour.2019.227350](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227350).
- [43] M.-C. Péra, D. Hissel, H. Gualous, and C. Turpin, *Composants électrochimiques*. Paris:

- Lavoisier, 2014.
- [44] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, and H. Takenaka, "Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 17, pp. 10527–10540, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [45] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [46] C. Gibon, "Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure - propriétés," 2006.
- [47] A. Besson, "Etude de polymères pour l'utilisation en membranes de piles à combustible," 2014.
- [48] A. B. LaConti, M. Hamdan, and R. C. McDonald, "Mechanisms of membrane degradation," in *Handbook of Fuel Cells*, American Cancer Society, 2010.
- [49] F. Fouda-Onana, M. Chandresris, V. Médeau, S. Chelghoum, D. Thoby, and N. Guillet, "Investigation on the degradation of MEAs for PEM water electrolyzers part I: Effects of testing conditions on MEA performances and membrane properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 38, pp. 16627–16636, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.125.
- [50] S. Siracusano, V. Baglio, N. Van Dijk, L. Merlo, and A. S. Aricò, "Enhanced performance and durability of low catalyst loading PEM water electrolyser based on a short-side chain perfluorosulfonic ionomer," *Appl. Energy*, vol. 192, pp. 477–489, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.09.011.
- [51] S. Siracusano, N. Van Dijk, E. Payne-Johnson, V. Baglio, and A. S. Aricò, "Nanosized IrOx and IrRuOx electrocatalysts for the O₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 488–495, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.005>.
- [52] H. Nolan and M. P. Browne, "Hydrogen energy currency: Beyond state-of-the-art transition metal oxides for oxygen electrocatalysis," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 21, pp. 55–61, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.01.004.
- [53] E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kötz, and T. J. Schmidt, "Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 11, pp. 3800–3821, 2014, doi: 10.1039/c4cy00669k.
- [54] S. Siracusano, V. Baglio, S. A. Grigoriev, L. Merlo, V. N. Fateev, and A. S. Aricò, "The influence of iridium chemical oxidation state on the performance and durability of oxygen evolution catalysts in PEM electrolysis," *J. Power Sources*, vol. 366, pp. 105–114, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.020.
- [55] F. Claudel *et al.*, "Degradation Mechanisms of Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts: A Combined Identical-Location Transmission Electron Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 5, pp. 4688–4698, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b00280.
- [56] S. ABBOU *et al.*, "Manipulating the Corrosion Resistance of SnO₂ Aerogels Through Doping for Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis in Acidic Media," *ACS Catal.*, vol. 0, no. ja, p. null, doi: 10.1021/acscatal.0c01084.
- [57] L. D. Burke and T. O. O'Meara, "Oxygen electrode reaction. Part 2.—Behaviour at ruthenium black electrodes," *J. Chem. Soc. { } Faraday Trans. 1*, vol. 68, no. 0, pp. 839–848, 1972, doi: 10.1039/F19726800839.
- [58] L. D. Burke and A. Moynihan, "Oxygen electrode reaction. Part 1.—Nature of the inhibition process," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, no. 0, pp. 3550–3557, 1971, doi:

- 10.1039/TF9716703550.
- [59] S. Trasatti and G. Buzzanca, "Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 29, no. 2, pp. A1–A5, 1971, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80111-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80111-0).
- [60] G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, and S. Trasatti, "Ruthenium dioxide-based film electrodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 8, no. 2, pp. 135–143, 1978, doi: [10.1007/BF00617671](https://doi.org/10.1007/BF00617671).
- [61] D. Galizzioli, F. Tantardini, and S. Trasatti, "Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 4, no. 1, pp. 57–67, 1974, doi: [10.1007/BF00615906](https://doi.org/10.1007/BF00615906).
- [62] D. Galizzioli, F. Tantardini, and S. Trasatti, "Ruthenium dioxide: a new electrode material. II. Non-stoichiometry and energetics of electrode reactions in acid solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 5, no. 3, pp. 203–214, 1975, doi: [10.1007/BF01637270](https://doi.org/10.1007/BF01637270).
- [63] J. C. Cruz *et al.*, "Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 1639–1646, 2011, doi: [10.1007/s11051-010-9917-2](https://doi.org/10.1007/s11051-010-9917-2).
- [64] F. Claudel, "Vers le développement d'électrocatalyseurs de dégagement d'oxygène actifs et stables," 2019.
- [65] S. Siracusano *et al.*, "Electrochemical characterization of single cell and short stack PEM electrolyzers based on a nanosized IrO₂ anode electrocatalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5558–5568, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.102>.
- [66] S. Siracusano, V. Baglio, A. Stassi, R. Ornelas, V. Antonucci, and A. S. Aricò, "Investigation of IrO₂ electrocatalysts prepared by a sulfite-couplex route for the O₂ evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7822–7831, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.080>.
- [67] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li, and N. Zhao, *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*. Taylor & Francis, 2015.
- [68] S. Trasatti, "Electrocatalysis by oxides - Attempt at a unifying approach," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 111, no. 1, pp. 125–131, 1980, doi: [10.1016/S0022-0728\(80\)80084-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80084-2).
- [69] S. Zhao, A. Stocks, B. Rasimick, K. More, and H. Xu, "Highly Active, Durable Dispersed Iridium Nanocatalysts for PEM Water Electrolyzers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 2, pp. F82–F89, 2018, doi: [10.1149/2.0981802jes](https://doi.org/10.1149/2.0981802jes).
- [70] J. Xu, G. Liu, J. Li, and X. Wang, "The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 59, pp. 105–112, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.044>.
- [71] V. K. Puthiyapura, S. Pasupathi, H. Su, X. Liu, B. Pollet, and K. Scott, "Investigation of supported IrO₂ as electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyser," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1905–1913, 2014, doi: [10.1016/j.ijhydene.2013.11.056](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.056).
- [72] K. B. Kokoh *et al.*, "Efficient multi-metallic anode catalysts in a PEM water electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1924–1931, 2014, doi: [10.1016/j.ijhydene.2013.11.076](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.076).
- [73] S. M. Alia, S. Stariha, and R. L. Borup, "Electrolyzer durability at low catalyst loading and with dynamic operation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 15, pp. F1164–F1172, 2019,

- doi: 10.1149/2.0231915jes.
- [74] P. Millet *et al.*, “PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5043–5052, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.015.
- [75] P. Millet, “Électrolyseurs de l’eau à membrane acide,” *Tech. l’ingénieur Réacteurs Chim.*, vol. base docum, no. ref. article : j4810, 2007.
- [76] S. A. Grigoriev, P. Millet, S. A. Volobuev, and V. N. Fateev, “Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4968–4973, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.056.
- [77] C. M. Hwang *et al.*, “Influence of properties of gas diffusion layers on the performance of polymer electrolyte-based unitized reversible fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1740–1753, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.091.
- [78] Y. Tanaka, K. Kikuchi, Y. Saihara, and Z. Ogumi, “Investigation of current feeders for SPE cell,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 22, pp. 4344–4349, 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.01.042.
- [79] C. H. Lee, R. Banerjee, F. Arbabi, J. Hinebaugh, and A. Bazylak, “Porous transport layer related mass transport losses in polymer electrolyte membrane electrolysis: a review,” in *ASME 2016 14th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*, 2016, p. V001T07A003, doi: 10.1115/ICNMM2016-7974.
- [80] P. Millet, A. Ranjbari, F. De Guglielmo, S. A. Grigoriev, and F. Auprêtre, “Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 22, pp. 17478–17487, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.06.017.
- [81] Q. Feng *et al.*, “A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies,” *J. Power Sources*, vol. 366, pp. 33–55, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.006.
- [82] M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. Springer New York, 2012.
- [83] U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler, and T. J. Schmidt, “Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. F387–F399, 2017, doi: 10.1149/2.1441704jes.
- [84] J. O. Majasan, F. Iacoviello, P. R. Shearing, and D. J. Brett, “Effect of Microstructure of Porous Transport Layer on Performance in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser,” *Energy Procedia*, vol. 151, pp. 111–119, 2018, doi: 10.1016/j.egypro.2018.09.035.
- [85] J. O. Majasan *et al.*, “Correlative study of microstructure and performance for porous transport layers in polymer electrolyte membrane water electrolyzers by X-ray computed tomography and electrochemical characterization,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 36, pp. 19519–19532, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.222.
- [86] S. Siracusano *et al.*, “Optimization of components and assembling in a PEM electrolyzer stack,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 3333–3339, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.044.
- [87] H. Li, T. Fujigaya, H. Nakajima, A. Inada, and K. Ito, “Optimum structural properties for an anode current collector used in a polymer electrolyte membrane water electrolyzer operated at the boiling point of water,” *J. Power Sources*, vol. 332, pp. 16–23, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.086.
- [88] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, and T. Yoshida, “Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer,” *Electrochim. Acta*, vol. 100, pp. 242–248, 2013, doi:

- 10.1016/j.electacta.2012.05.068.
- [89] H. Ito *et al.*, “Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7418–7428, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.095.
- [90] T. Schuler, R. De Bruycker, T. J. Schmidt, and F. N. Büchi, “Polymer electrolyte water electrolysis: Correlating porous transport layer structural properties and performance: Part i. tomographic analysis of morphology and topology,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 4, pp. F270–F281, 2019, doi: 10.1149/2.0561904jes.
- [91] T. Schuler, T. J. Schmidt, and F. N. Büchi, “Polymer Electrolyte Water Electrolysis: Correlating Performance and Porous Transport Layer Structure: Part II. Electrochemical Performance Analysis,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 10, pp. F555–F565, 2019, doi: 10.1149/2.1241908jes.
- [92] B. Han, J. Mo, Z. Kang, and F. Y. Zhang, “Effects of membrane electrode assembly properties on two-phase transport and performance in proton exchange membrane electrolyzer cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 188, pp. 317–326, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.11.139.
- [93] B. Han, J. Mo, Z. Kang, G. Yang, W. Barnhill, and F. Y. Zhang, “Modeling of two-phase transport in proton exchange membrane electrolyzer cells for hydrogen energy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 7, pp. 4478–4489, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.103.
- [94] A. Zinser, G. Papakonstantinou, and K. Sundmacher, “Analysis of mass transport processes in the anodic porous transport layer in PEM water electrolyzers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 52, pp. 28077–28087, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.081.
- [95] J. K. Lee, C. H. Lee, and A. Bazylak, “Pore network modelling to enhance liquid water transport through porous transport layers for polymer electrolyte membrane electrolyzers,” *J. Power Sources*, vol. 437, no. July, p. 226910, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226910.
- [96] F. Arbabi, H. Montazeri, R. Abouatallah, R. Wang, and A. Bazylak, “Three-dimensional computational fluid dynamics modelling of oxygen bubble transport in polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 11, pp. F3062–F3069, 2016, doi: 10.1149/2.0091611jes.
- [97] E. T. Ojong, J. T. H. Kwan, A. Nouri-Khorasani, A. Bonakdarpour, D. P. Wilkinson, and T. Smolinka, “Development of an experimentally validated semi-empirical fully-coupled performance model of a PEM electrolysis cell with a 3-D structured porous transport layer,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 41, pp. 25831–25847, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.183.
- [98] A. Nouri-Khorasani, E. Tabu Ojong, T. Smolinka, and D. P. Wilkinson, “Model of oxygen bubbles and performance impact in the porous transport layer of PEM water electrolysis cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 48, pp. 28665–28680, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.167.
- [99] P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A. S. Gago, and K. A. Friedrich, “Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers,” *J. Power Sources*, vol. 311, pp. 153–158, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.100.
- [100] P. Lettenmeier *et al.*, “Comprehensive investigation of novel pore-graded gas diffusion layers for high-performance and cost-effective proton exchange membrane electrolyzers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 12, pp. 2521–2533, 2017, doi:

- 10.1039/c7ee01240c.
- [101] J. Polonský, R. Kodým, P. Vágner, M. Paidar, B. Bensmann, and K. Bouzek, "Anodic microporous layer for polymer electrolyte membrane water electrolyzers," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 47, no. 10, pp. 1137–1146, 2017, doi: 10.1007/s10800-017-1110-1.
- [102] Z. Kang *et al.*, "Performance improvement of proton exchange membrane electrolyzer cells by introducing in-plane transport enhancement layers," *Electrochim. Acta*, vol. 316, pp. 43–51, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.05.096.
- [103] C. Liu *et al.*, "Performance enhancement of PEM electrolyzers through iridium-coated titanium porous transport layers," *Electrochem. commun.*, vol. 97, no. September, pp. 96–99, 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.10.021.
- [104] J. T. Wang, W. W. Wang, C. Wang, and Z. Q. Mao, "Corrosion behavior of three bipolar plate materials in simulated SPE water electrolysis environment," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12069–12073, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.146.
- [105] M. Langemann, D. L. Fritz, M. Müller, and D. Stolten, "Validation and characterization of suitable materials for bipolar plates in PEM water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 35, pp. 11385–11391, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.155.
- [106] A. S. Gago *et al.*, "Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers," *J. Power Sources*, vol. 307, pp. 815–825, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.071.
- [107] "FCH JU targets," 2020. <https://www.fch.europa.eu/soa-and-targets> (accessed Jan. 23, 2020).
- [108] "DOE Technical Targets for Hydrogen Production from Electrolysis," 2020. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-production-electrolysis> (accessed Jan. 23, 2020).
- [109] C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, M. Carmo, W. Lueke, and D. Stolten, "An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis," *J. Power Sources*, vol. 326, pp. 120–128, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.082.
- [110] C. Rakousky *et al.*, "Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power," *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 38–47, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.118.
- [111] A. Weiß, A. Siebel, M. Bernt, T. H. Shen, V. Tileli, and H. A. Gasteiger, "Impact of intermittent operation on lifetime and performance of a PEM water electrolyzer," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 8, pp. F487–F497, 2019, doi: 10.1149/2.0421908jes.
- [112] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, and K. J. J. Mayrhofer, "Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. - Metallic iridium," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 773, pp. 69–78, 2016, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.04.033.
- [113] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, and K. J. J. Mayrhofer, "Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. - Electrochemically grown hydrous iridium oxide," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 774, pp. 102–110, 2016, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.05.015.
- [114] M. Suermann, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach, "Degradation of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis Cells: Looking Beyond the Cell Voltage Increase," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 10, pp. F645–F652, 2019, doi: 10.1149/2.1451910jes.
- [115] S. Siracusano, N. Van Dijk, R. Backhouse, L. Merlo, V. Baglio, and A. S. Aricò, "Degradation issues of PEM electrolysis MEAs," *Renew. Energy*, vol. 123, pp. 52–57,

- 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.02.024.
- [116] S. Sun, Z. Shao, H. Yu, G. Li, and B. Yi, "Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack," *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 515–520, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.117.
- [117] "Hydrogenics (CA) HyLYZER 600," 2020. <https://www.hydrogenics.com/technology-resources/media-downloads-table/> (accessed Jan. 23, 2020).
- [118] "Giner Inc. PEM Electrolyzer Stacks: Allagash," 2020. <https://www.ginerelex.com/electrolyzer-stacks> (accessed Jan. 23, 2020).
- [119] "SIEMENS Hydrogen Solutions - Silyzer200," 2020. <https://new.siemens.com/global/en/products/energy/renewable-energy/hydrogen-solutions.html> (accessed Jan. 23, 2020).
- [120] "ITM Power (GB)," 2020. <https://www.itm-power.com/hgas10mw> (accessed Jan. 23, 2020).
- [121] "Proton Onsite - Nel-," 2020. <https://nelhydrogen.com/water-electrolysers-hydrogen-generators/> (accessed Jan. 23, 2020).
- [122] "ArevaH2Gen - Sintef," 2020. https://www.sintef.no/globalassets/project/novel/pdf/presentations/03-06_areva-gemmer_public.pdf (accessed Jan. 23, 2020).
- [123] "ArevaH2Gen," 2020. <https://www.arevah2gen.com/fr/produits-services/generateurs-dhydrogene> (accessed Jan. 23, 2020).
- [124] "H-TEC Systems," 2020. <https://www.h-tec.com/en/products/> (accessed Jan. 23, 2020).
- [125] "Treadwell Corp. (US)," 2020. <https://www.treadwellcorp.com/proton-exchange-membrane-hydrogen-generator.php> (accessed Jan. 23, 2020).
- [126] "Angstrom Advanced (US)," 2020. <http://www.angstrom-advanced.com/index.asp?page=HGH10000> (accessed Jan. 23, 2020).
- [127] "Kobelco Eco-solutions (JP)," 2020. <https://www.kobelco-eco.co.jp/english/product/index.html> (accessed Jan. 23, 2020).
- [128] "GrrenHydrogen (Dk)," 2020. <http://greenhydrogen.dk/#electrolyzers> (accessed Jan. 23, 2020).
- [129] K. A. Lewinski, D. van der Vliet, and S. M. Luopa, "NSTF Advances for PEM Electrolysis - the Effect of Alloying on Activity of NSTF Electrolyzer Catalysts and Performance of NSTF Based PEM Electrolyzers," *ECS Trans.*, vol. 69, no. 17, pp. 893–917, 2015, doi: 10.1149/06917.0893ecst.
- [130] M. Bernt and H. A. Gasteiger, "Influence of Ionomer Content in IrO₂/TiO₂ Electrodes on PEM Water Electrolyzer Performance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 11, pp. F3179–F3189, 2016, doi: 10.1149/2.0231611jes.
- [131] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells fundamentals and applications*. New York ; Springer, 2010.
- [132] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin, "On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Power Sources*, vol. 253, pp. 381–391, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.064.
- [133] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin, "Effect of oxygen depletion along the air channel of a PEMFC on the warburg diffusion impedance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 11, pp. 0–7, 2010, doi: 10.1149/1.3481560.
- [134] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, and C. Etiévant, "Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives," *Int.*

- J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4134–4142, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.105.
- [135] C. Rozain and P. Millet, “Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 131, pp. 160–167, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.099.
- [136] C. Rakousky, G. P. Keeley, K. Wippermann, M. Carmo, and D. Stolten, “The stability challenge on the pathway to high-current-density polymer electrolyte membrane water electrolyzers,” *Electrochim. Acta*, vol. 278, pp. 324–331, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.154.
- [137] K. Elsøe, L. Grahl-Madsen, G. G. Scherer, J. Hjelm, and M. B. Mogensen, “Electrochemical Characterization of a PEMEC Using Impedance Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 13, pp. F1419–F1426, 2017, doi: 10.1149/2.0651713jes.
- [138] R. F. Savinell and R. L. Zeller, “Electrochemically active surface area: voltammetric charge correlations for ruthenium and iridium dioxide electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 2, pp. 489–494, 1990, doi: 10.1149/1.2086468.
- [139] S. Zhao *et al.*, “Calculating the electrochemically active surface area of iridium oxide in operating proton exchange membrane electrolyzers,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 12, pp. 1292–1298, 2015, doi: 10.1149/2.0211512jes.
- [140] C. Rozain, “Développement de nouveaux matériaux d’électrodes pour la production d’hydrogène par électrolyse de l’eau,” 2013.
- [141] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, “Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I-Pure IrO₂-based anodes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 153–160, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.013.
- [142] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, “Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II - Advanced oxygen electrodes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 123–131, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.011.
- [143] G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, and S. Trasatti, “Ruthenium dioxide-based film electrodes - III. Effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 8, no. 2, pp. 135–143, 1978, doi: 10.1007/BF00617671.
- [144] S. Ardizzzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, “‘Inner’ and ‘outer’ active surface of RuO₂ electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 1, pp. 263–267, 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X).
- [145] de B. A. J., *Reference electrodes : theory and practice (edited by David J. G. Ives, George J. Janz)*. New York London: Academic Press, 1961.
- [146] T. Gaumont, “Résistance protonique d’électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l’humidité et des dégradations,” 2017.
- [147] J. H. Ohs, U. Sauter, S. Maass, and D. Stolten, “The effect of the reference electrode position on the measurement of half cell polarization in proton-exchange membrane fuel cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 7, pp. 3–8, 2012, doi: 10.1149/2.006207jes.
- [148] W. He and T. Van Nguyen, “Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 2, 2004, doi: 10.1149/1.1634272.
- [149] Z. Liu, J. S. Wainright, W. Huang, and R. F. Savinell, “Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: Calculations of primary and secondary current distribution,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 6, pp. 923–935, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.10.004.
- [150] M. Cazot, “Development of analytical techniques for the investigation of an organic

- redox flow battery using a segmented cell,” 2019.
- [151] J. Dillet, O. Lottin, G. Maranzana, S. Didierjean, D. Conteau, and C. Bonnet, “Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2795–2799, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.103.
- [152] J. Dillet *et al.*, “Internal Currents, CO₂ Emissions and Decrease of the Pt Electrochemical Surface Area during Fuel Cell Start-Up and Shut-Down,” *ECS Trans.*, vol. 50, no. 2, pp. 701–710, 2013, doi: 10.1149/05002.0701ecst.
- [153] J. Dillet *et al.*, “Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 250, pp. 68–79, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.141.
- [154] A. Lamibrac, “Étude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt,” 2013.
- [155] T. Gaumont *et al.*, “Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 3, pp. 1800–1812, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.035.
- [156] J. Mainka, “Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), Theoretical and experimental investigations,” Université Henri Poincaré - Nancy, 2011.
- [157] I. Dedigama *et al.*, “Current density mapping and optical flow visualisation of a polymer electrolyte membrane water electrolyser,” *J. Power Sources*, vol. 265, pp. 97–103, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.120.
- [158] S. Sun *et al.*, “Behaviors of a proton exchange membrane electrolyzer under water starvation,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 19, pp. 14506–14513, 2015, doi: 10.1039/c4ra14104k.
- [159] C. Immerz *et al.*, “Experimental characterization of inhomogeneity in current density and temperature distribution along a single-channel PEM water electrolysis cell,” *Electrochim. Acta*, vol. 260, pp. 582–588, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.087.
- [160] C. Immerz *et al.*, “Effect of the MEA design on the performance of PEMWE single cells with different sizes,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 6, pp. 701–711, 2018, doi: 10.1007/s10800-018-1178-2.
- [161] C. Immerz, B. Bensmann, P. Trinke, M. Suermann, and R. Hanke-Rauschenbach, “Local current density and electrochemical impedance measurements within 50 cm single-channel PEM electrolysis cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. F1292–F1299, 2018, doi: 10.1149/2.0411816jes.
- [162] K. Onda, T. Murakami, T. Hikosaka, M. Kobayashi, R. Notu, and K. Ito, “Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 8, p. A1069, 2002, doi: 10.1149/1.1492287.
- [163] D. Bessarabov *et al.*, “South African hydrogen infrastructure (HySA infrastructure) for fuel cells and energy storage: Overview of a projects portfolio,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13568–13588, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.140.
- [164] J. Van Der Merwe, K. Uren, G. Van Schoor, and D. Bessarabov, “Characterisation tools development for PEM electrolyzers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 14212–14221, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.096.
- [165] B. Verdin, F. Fouda-Onana, S. Germe, G. Serre, P. A. Jacques, and P. Millet, “Operando current mapping on PEM water electrolysis cells. Influence of mechanical stress,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 41, pp. 25848–25859, 2017, doi:

- 10.1016/j.ijhydene.2017.08.189.
- [166] B. Verdin, "Etude d'électrodes grande surface d'électrolyseurs PEM : inhomogénéités de fonctionnement et intégration de catalyseurs innovants," 2018.
- [167] T. Lickert *et al.*, "On the influence of the anodic porous transport layer on PEM electrolysis performance at high current densities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 11, pp. 6047–6058, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.204.
- [168] C. Klose *et al.*, "Membrane interlayer with Pt recombination particles for reduction of the anodic hydrogen content in PEM water electrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. F1271–F1277, 2018, doi: 10.1149/2.1241814jes.
- [169] B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, and K. Sundmacher, "In-situ measurement of hydrogen crossover in polymer electrolyte membrane water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 49–53, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.085.
- [170] D. Bessarabov, A. Kruger, S. M. Luopa, J. Park, A. A. Molnar, and K. A. Lewinski, "Gas Crossover Mitigation in PEM Water Electrolysis: Hydrogen Cross-over Benchmark Study of 3M's Ir-NSTF Based Electrolysis Catalyst-Coated Membranes," *ECS Trans.*, vol. 75, no. 14, pp. 1165–1173, Sep. 2016, doi: 10.1149/07514.1165ecst.
- [171] P. Trinke, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach, "Current density effect on hydrogen permeation in PEM water electrolyzers," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 21, pp. 14355–14366, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.231.
- [172] V.-A. Glezakou, M. Dupuis, and C. J. Mundy, "Acid/base equilibria in clusters and their role in proton exchange membranes: computational insight," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 43, pp. 5752–5760, 2007, doi: 10.1039/B709752B.
- [173] P. Medina and M. Santarelli, "Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 5173–5186, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.130.
- [174] H. Kim, M. Park, and K. Soon Lee, "One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 2596–2609, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.006.
- [175] R. C. Sellin, K. Mozet, A. Ménage, J. Dillet, S. Didierjean, and G. Maranzana, "Measuring electro-osmotic drag coefficients in PFSA membranes without any diffusion assumption," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 45, pp. 24905–24912, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.076>.
- [176] E. Brightman, J. Dodwell, N. Van Dijk, and G. Hinds, "In situ characterisation of PEM water electrolyzers using a novel reference electrode," *Electrochem. commun.*, vol. 52, pp. 1–4, 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.01.005.
- [177] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [178] Frano Barbir, *PEM Fuel Cells Theory and Practice*. Academic Press, 2012.
- [179] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsytkin, and R. Tunold, "Hydrogen production by advanced PEM water electrolyzers - Reduced energy consumption by improved electrocatalysis," *ECOS 2005 - Proc. 18th Int. Conf. Effic. Cost, Optim. Simulation, Environ. Impact Energy Syst.*, vol. 32, pp. 1167–1174, 2005, doi: 10.1016/j.energy.2006.07.014.
- [180] P. Lettenmeier, A. S. Gago, and K. A. Friedrich, "Protective Coatings for Low-Cost Bipolar Plates and Current Collectors of Proton Exchange Membrane Electrolyzers for Large Scale Energy Storage from Renewables," *New Technol. Prot. Coatings*, 2017, doi: 10.5772/intechopen.68528.

- [181] H. Y. Jung, S. Y. Huang, P. Ganesan, and B. N. Popov, "Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation," *J. Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 972–975, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.030.
- [182] F. A. L. DULLIEN, *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*, Second Edi. San Diego: Academic Press, 1992.
- [183] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, pp. 2334–2342, Aug. 1991, doi: 10.1149/1.2085971.
- [184] J. T. Hinatsu and H. Takenaka, "Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 6, pp. 1493–1498, 1994, doi: 10.1149/1.2054951.
- [185] P. L. von Schroeder, "Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine," W. Engelmann, Leipzig, 1903.
- [186] T. A. Zawodzinski *et al.*, "Water uptake by and transport through Nafion(R) 117 membranes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, pp. 1041–1047, 1993, doi: 10.1149/1.2056194.
- [187] M. Yoshitake, M. Tamura, N. Yoshida, and T. Ishisaki, "yoshitake 1996 -Studies of perfluorinated ion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells.pdf," *Denki Kagaku oyubi Kogyo Butsuri KagakuThe J. Electrochem. Soc. Japan*, vol. 64, no. 6, pp. 727–737, 1996.
- [188] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, "Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/nafion(R)interface - a microelectrode investigation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 9, pp. 2530–2537, 1992, doi: 10.1149/1.2221258.
- [189] P. Costamagna, "Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 323–332, 2001, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00232-3.
- [190] A. A. Kulikovskiy, "Quasi-3D modeling of water transport in polymer electrolyte fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 11, pp. 1432–1439, 2003, doi: 10.1149/1.1611489.
- [191] F. Meier and G. Eigenberger, "Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 11, pp. 1731–1742, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.12.004.
- [192] R. F. Silva, M. De Francesco, and A. Pozio, "Tangential and normal conductivities of Nafion® membranes used in polymer electrolyte fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 134, no. 1, pp. 18–26, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.028.
- [193] L. Liu, W. Chen, and Y. Li, "An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 504, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2015.12.065.
- [194] R. Kopitzke, Cl. Linkous, R. Anderson, and G. Nelson, "kopitzke 2000 - Conductivity and Water Uptake of Aromatic-Based Proton Exchange Membrane electrolyte.pdf." .
- [195] J. J. Valencia and P. N. Quested, "Thermophysical Properties," in *ASM Handbook - Metals Process Simulation*, vol. 15, D.U. Furrer and S. L. Semiatin, Eds. ASM International, 2008, pp. 468–481.
- [196] R. B. Belser and W. H. Hicklin, "Temperature Coefficients of Resistance of Metallic Films in the Temperature Range 25° to 600°C," *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 3, pp. 313–322, 1959, doi: 10.1063/1.1735158.
- [197] Y. Jannot and A. Degiovanni, *Mesure des propriétés thermiques des matériaux*. Iste

- Editions, 2018.
- [198] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, and O. Lottin, "Thermal and water transfer in PEMFCs: Investigating the role of the microporous layer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 6, pp. 2649–2658, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.11.105.
- [199] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, and O. Lottin, "Thermal effect on water transport in proton exchange membrane fuel cell," *Fuel Cells*, vol. 12, no. 2, pp. 212–224, 2012, doi: 10.1002/face.201100100.
- [200] C. Rakousky *et al.*, "Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power," *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 38–47, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.118.
- [201] M. Suermann, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach, "Degradation of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis Cells: Looking Beyond the Cell Voltage Increase," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 10, pp. F645–F652, 2019, doi: 10.1149/2.1451910jes.
- [202] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [203] N. K. Kuromoto, R. A. Simão, and G. A. Soares, "Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 2, pp. 114–121, 2007, doi: 10.1016/j.matchar.2006.03.020.
- [204] J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area*, no. vol.2. Springer US, 1973.

Résumé

Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM) représentent une technologie prometteuse pour répondre au besoin de stocker l'énergie provenant de sources renouvelables et intermittentes telles que le solaire et l'éolien. L'hydrogène vert produit par cette technologie peut répondre aux besoins des industries déjà consommatrices d'hydrogène ou être utilisé au sein de nouvelles applications comme les voitures à piles à combustible. Afin de continuer le déploiement des électrolyseurs PEM, il est nécessaire d'augmenter leur durée de vie et leur surface active unitaire. Hors sur de grandes surfaces actives, des hétérogénéités de fonctionnement liées à la distribution de gaz/eau, de courant et de température peuvent apparaître. L'objectif de ce travail est de caractériser les mécanismes de vieillissement et les hétérogénéités qui ont un impact négatif sur les performances de l'électrolyseur. Pour ce faire, une cellule segmentée permettant de mesurer les densités de courant et les potentiels locaux a été développée. Différentes couches poreuses en titane (PTLs) ont été caractérisées et leur influence sur le transport de charges électriques et de matière a été analysée. Cela a permis d'identifier des problèmes liés à la variation de leur microstructure le long de l'électrolyseur. De plus, un modèle décrivant la résistance de contact entre la couche catalytique et la PTL a été proposé. La température au niveau de la membrane a été estimée en utilisant une méthode innovante qui repose sur l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette méthode a permis de caractériser les différences de température avec l'eau circulant dans les canaux entre l'entrée et la sortie de la cellule. Enfin, un protocole de vieillissement accéléré a été développé et l'influence de l'opération intermittente a été étudiée. Un seuil critique de potentiel qui accélère le vieillissement a été identifié et les récupérations de performances liées aux chutes de potentiels périodiques ont été caractérisées.

Abstract

Proton Exchange Membrane (PEM) electrolysis is among the best solutions to store energy from intermittent power sources such as solar and wind. The green hydrogen produced by this technology can meet the needs of industries that already consume hydrogen or can be used for new applications such as fuel cell cars. To continue the deployment of PEM electrolyzers, it is necessary to increase their lifetime and the active surface area of cells. By doing this, operating heterogeneities related to the distribution of gas/water, current and temperature may appear. This work aims to characterize the aging mechanisms and the heterogeneities that have a negative impact on the performance of the electrolyzer. A segmented cell for measuring local current densities and local potentials was developed. Different titanium porous transport layers (PTLs) were characterized and their influence on the transport of electrical charges and gas/water has been analyzed, which allowed identifying problems related to the variation of PTL microstructure along the electrolyzer. Also, a model describing the contact resistance between the catalyst layer and the PTL was proposed. The membrane temperature between the inlet and the outlet of the cell was estimated with an innovative method based on the electrochemical impedance spectroscopy. This method allowed characterizing the temperature differences with the water circulating in the channels as a function of current density. An accelerated stress protocol was developed and the influence of intermittent operation was studied. A critical potential threshold that accelerates aging was identified and performance recoveries linked to periodic drop of the cell potential were observed.