

Montage et caractérisation électrochimique d'une cellule d'électrolyse à membrane échangeuse d'anions

Auteur : p223544

Promoteur(s) : Job, Nathalie

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée en Chemical Engineering

Année académique : 2024-2025

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/23293>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.



UNIVERSITÉ DE LIÈGE
Faculté des Sciences Appliquées

TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES

*Montage et caractérisation électrochimique d'une
cellule d'électrolyse à membrane échangeuse d'anions*

Supervisé par JOB Nathalie

Présenté par DEBAUCHERON Thomas en
vue de l'obtention du grade d'ingénieur
civil en chimie et sciences des matériaux

ANNÉE ACADÉMIQUE
2024 – 2025

Remerciements

Je souhaite avant toute chose exprimer ma gratitude envers l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon dénouement de ce travail.

À ce titre, je souhaite remercier tout particulièrement Mohamed Krid et Maïwenn Larnicol pour leur supervision tout au long du projet. Vos bons conseils et votre vision m'ont inspiré les meilleures discussions de mon travail.

J'adresse également toute ma reconnaissance à la professeure Nathalie Job, ma promotrice, ainsi qu'au professeur Grégoire Léonard, membre du jury, sans la pédagogie de qui rien de tout cela n'aurait été possible.

Un grand merci à mes collègues Marie-Julie, Bernard, Olivier, Denis, Yan Chung et Jean-François qui ont partagé avec moi leur temps et leurs expertises.

Un grand merci à Romuald Lunebach et Annick Denis, mes anciens enseignants qui m'ont fait grâce de leurs recommandations et encouragements, mais aussi de la motivation qui m'a guidé depuis les prémices de mon parcours académique.

Un grand merci à tous mes amis qui, en vivant les péripéties avec moi, ont fait de ce travail ce qu'il est à mes yeux.

Un grand merci à ma famille pour leur soutien, leurs encouragements, leur confiance, leur curiosité, leur patience et l'aide qu'ils m'ont apportés. Merci de toujours être à mon côté.

Enfin, je dédie la réussite de ce projet à ma sœur Julie qui en a provoqué tous les lauriers. Tu as été ma bonne étoile.

Sincèrement,

Debaucheron Thomas

Debaucheron Thomas
sous la supervision de **Job Nathalie**

Ingénieur civil en chimie et sciences des matériaux 2024-2025

*Montage et caractérisation électrochimique d'une
cellule d'électrolyse à membrane échangeuse d'anions*

Abstract

The recent push for the energy transition has spurred numerous research centres to work towards the future hydrogen industry. Amidst a number of promising concepts, anion-exchange-membrane electrolysis emerges as a compelling alternative to the lacking performances of alkaline electrolysis and the critical-material-dependant proton-exchange-membrane electrolysis. It was demonstrated at CRM Group that it is possible to set it up at laboratory scale using commercially available materials. Common electrochemical characterisation techniques were applied to the experimental setup and thoroughly validated on the basis of their reproducibility. Good practices to prevent and monitor cell degradation were analysed and compiled for further in-house applications. Finally, underwhelming performances and limited mechanical resistance led to the conclusion that significant improvement can be achieved by investigating the use of various electrocatalysts and their integration with the membrane.

Résumé

Le récent élan de la transition énergétique a poussé de nombreux centres de recherche à développer l'industrie hydrogène du futur. Entre autres concepts prometteurs, l'électrolyse à membrane échangeuse d'anions se démarque comme une alternative convaincante aux performances insuffisantes de l'électrolyse alcaline ainsi qu'à l'électrolyse à membrane échangeuse de protons qui dépend de matériaux critiques. Il a été démontré au CRM Group qu'il est possible de la mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire en utilisant des matériaux d'origine commerciale. Des techniques courantes de caractérisation électrochimique ont été appliquées au dispositif expérimental et rigoureusement validées sur base de leur reproductibilité. Les règles de bonnes pratiques pour prévenir et surveiller la dégradation des cellules ont été analysées et compilées à destination du laboratoire. Enfin, des performances et une résistance mécanique décevantes suggèrent que l'on peut espérer une amélioration significative en étudiant l'assemblage de divers électrocatalyseurs avec la membrane.

Table des matières

Remerciements	iii
Abstract/Résumé	v
Liste des abréviations	ix
1 Introduction	1
1.1 Motivations	1
1.2 Plan de travail	3
2 État de l’art	5
2.1 Applications des AEM pour l’électrolyse de l’eau	5
2.2 Méthodes de caractérisation	10
3 Montage	13
3.1 Cellule d’électrolyse	13
3.2 Cellule analytique EIS	19
4 Méthodologie	23
4.1 Contraintes propres aux AEM	23
4.2 Caractérisation de l’AEM	25
4.2.1 IEC	25
4.2.2 Conductivité	26
4.3 Caractérisation de la cellule d’électrolyse	27
5 Résultats	29
5.1 Observations directes	29
5.2 Analyse de Tafel	34
5.3 Caractérisation <i>ex situ</i>	36
6 Conclusion et perspectives	39
A Support théorique	41
A.1 Rendement énergétique	41
A.2 Spectroscopie d’impédance électrochimique	44
A.2.1 Définition et applications	44
A.2.2 Modèle numérique	49

B Données brutes	53
Bibliographie	55

Liste des abréviations

Symbole	Page	Symbole	Page
AEM membrane échangeuse d'anions	2	CA chronoampéro- métrie	12
PEM membrane échangeuse de protons	6	PTFE polytétrafluoro- éthylène	13
TRL niveau de maturité technologique	6	WE Électrode de travail	17
HER réaction d'évolution de l'hydrogène	7	RE Électrode de référence	17
OER réaction d'évolution de l'oxygène	7	CE Électrode de contrôle	17
IEC capacité d'échange ionique	8	OCP Potentiel en circuit ouvert	26
MEA assemblage membrane- électrode	8	ECSA surface électrochimique active	39
GDL couche de diffusion de gaz	8	HHV pouvoir calorifique supérieur	41
EIS spectroscopie d'impédance électrochimique	10	LHV pouvoir calorifique inférieur	41
CV voltammétrie cyclique	12	DC courant continu	44
CP chronopotio- métrie	12	AC courant alternatif	44
		PEIS EIS potentiostatique	46
		EDL double couche électrique	47
		DBL couche limite de diffusion	47

Symbole	Page
GEIS EIS galvanostatique	49

Chapitre 1

Introduction

1.1 Motivations

Le projet de décarboner l'industrie mondiale a vu s'articuler la valorisation des énergies renouvelables et l'électrification comme ses principales stratégies. Notamment, le plan d'action formulé par la Belgique suite à la ratification de l'accord de Paris soutient le développement de l'hydrogène vert à l'horizon 2050 (1). L'hydrogène vert est produit par électrolyse de l'eau au moyen de sources renouvelables d'électricité et peut potentiellement devenir un vecteur énergétique important pour l'électrification des secteurs encore impénétrables que sont le transport et la production de chaleur (2, 3). D'autre part et tel que l'illustre la figure 1.1, la demande en hydrogène comme matière première de l'industrie chimique repose actuellement sur des ressources fossiles qui doivent être abandonnées progressivement. Selon PROOST (4), l'électrolyse de l'eau peut déjà rivaliser avec les méthodes conventionnelles de reformage à petite échelle (entre 50 et 100 MW) et pourra éventuellement permettre une délocalisation complète vers les sites de production d'énergie renouvelable (quelques mégawatts) avec l'avancée de la recherche.

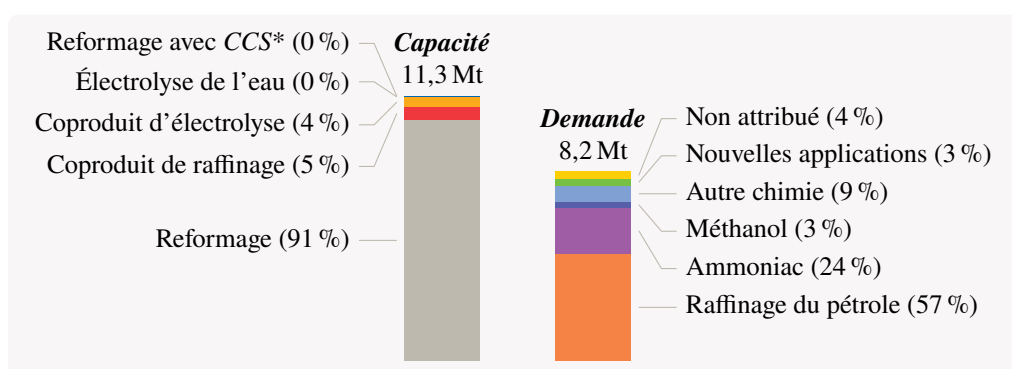


Fig. 1.1 Capacité de production et demande en hydrogène de l'Europe en 2022^a (5). Les nouvelles applications comprennent la production de chaleur et, dans une moindre mesure, les contributions de la sidérurgie, du transport, des e-carburants, etc. *Séquestration du CO₂, de l'anglais *carbon capture and storage*.

a. Au contraire du CHP (5), FRAILE *et al.* (6) suggèrent que la production d'ammoniac domine la consommation d'hydrogène en Europe devant le raffinage, information qui a été reprise par l'IRENA (2) et PROOST (4).

En 2022, la consommation en énergie primaire de l'Union européenne s'élevait à près de 53 milliards de gigajoules (7), soit plus de 370 Mt d'équivalent hydrogène au ratio de la table 1.1. « L'infrastructure hydrogène » (8) a pour ainsi dire beaucoup de marge pour croître dans ce marché. Il suffit néanmoins de remarquer qu'un litre d'essence (voir table 1.1 : heptane et isooctane) contient plusieurs milliers de fois le contenu énergétique d'un litre d'hydrogène non transformé pour modérer son ambition, par exemple, d'y alimenter le parc automobile. Cette observation seule apporte avec elle un bagage de contraintes techniques (9, 10) auxquelles s'ajoutent encore des questions sociales (11) et environnementales (12) qui, ensemble, sont loin de compléter la liste des obstacles à surmonter d'ici 2050 (13). Parmi tous les éléments qui doivent heureusement s'imbriquer pour voir fleurir le marché de l'hydrogène vert, le CRM Group a choisi de placer sa mise sur l'électrolyse de l'eau à membranes échangeuses d'anions (AEM, de l'anglais *anion-exchange membrane*).

Pouvoir calorifique supérieur de différents carburants à 1 bar et 25 °C et masse correspondante de CO₂ rejetée par unité d'énergie disponible (14, 15). Les volumes gazeux sont ceux de gaz parfaits équivalents tandis que les densités des liquides sont connues à 20 ou 25 °C (16, 17).

Tab. 1.1

Carburant	Contenu énergétique		CO ₂
	MJ kg ⁻¹	MJ L ⁻¹	g MJ ⁻¹
Gaz			
Dihydrogène	141,8	11,9 · 10 ⁻³	0,0
Ammoniac	22,5	15,4 · 10 ⁻³	0,0
Méthane	55,5	35,9 · 10 ⁻³	49,4
Liquides			
Méthanol	22,7	17,9	60,6
Éthanol	29,7	23,4	64,4
Heptane	48,1	32,7	64,0
Isooctane	47,8	32,9	64,5

Les AEM sont connues au CRM Group pour le rôle particulier qu'elles ont à jouer dans les procédés de dialyse par diffusion. En même temps, le laboratoire construit régulièrement sur son expertise en matière de chimie des métaux pour développer des électrocatalyseurs spécifiquement destinés à la production industrielle de l'hydrogène. Ainsi est née la proposition d'étendre ces connaissances aux électrolyseurs avec AEM qui, croit-on, ont le potentiel d'outrepasser les performances des électrolyseurs alcalins traditionnels. Plus précisément, on attend d'eux qu'ils intensifient la capacité des cellules à échelle équivalente tout en éliminant les risques associés à l'implication d'un électrolyte liquide très corrosif. Les AEM constituent surtout la seule technologie à basse température dont on peut ambitionner le déploiement à l'échelle du réseau énergétique à des coûts compétitifs et sans se soucier de l'approvisionnement en métaux précieux. Elles restent toutefois en phase de développement et sont pour l'instant encore loin de concurrencer les autres alternatives qui, elles, ont déjà prouvé leur valeur. C'est dans ce cadre porteur de découvertes que le CRM Group collabore aujourd'hui avec un étudiant des Sciences Appliquées à l'ULiège.

L'objectif de mon étude est donc d'explorer ce qui est réalisable à très petite échelle (environ 3 W), d'identifier les contraintes spécifiques au laboratoire du CRM Group et de la technologie en elle-même, et d'évaluer les performances électrochimiques de matériaux commercialement disponibles dans une cellule d'électrolyse de conception simple initiée par le travail de TOLLET (18), mon prédécesseur.

1.2 Plan de travail

Le travail dont ce rapport fait état est divisé en deux parties : 1. le montage d'une cellule d'électrolyse fonctionnelle à l'échelle du laboratoire et 2. le développement des protocoles de caractérisation de ladite cellule. Comme elles sont encore méconnues, on rapporte aussi quelques règles de bonne pratique quant à la conservation et la manipulation des AEM. L'idée ici n'est pas de construire une cellule optimisée pour la production d'hydrogène, mais bien de faire correspondre les observations physico-chimiques établies sur la membrane avec les performances électrochimiques de la cellule, au nom de quoi les montages et démontages successifs sont nombreux, d'où la nécessité de prévenir et détecter les dégradations qui ne sont pas inhérentes à la mise en fonction de la cellule.

Chapitre 2 On tâche par la présente de distinguer les limites techniques de l'électrolyse avec AEM des contre-performances qui sont imputables au laboratoire. À cette fin, ce chapitre couvre les performances des AEM dans l'état de l'art et compile dans le même temps les protocoles communément employés pour caractériser de tels systèmes.

Chapitre 3 On s'applique ici à rapporter avec précision la nature et les spécifications des matériaux employés dans le montage de la cellule expérimentale ainsi qu'à s'assurer que leur assemblage au sein de celle-ci puisse être reproduit par quiconque au laboratoire du CRM Group. L'équipement supplémentaire qui est nécessaire à l'exécution des techniques électrochimiques et analytiques qui supportent ce travail est également établi ici, avec la nomenclature utilisée pour distinguer les différentes itérations d'un même montage.

Chapitre 4 Dans ce chapitre, on cherche à formaliser les protocoles de caractérisations dans deux sections principales : 1. la caractérisation *ex situ* des propriétés de la membrane, que l'on mène avant, pendant et après 2. la caractérisation *in situ* des performances de la cellule. Il s'agit également de clarifier l'objectif et l'étendue des connaissances que l'on peut tirer de chaque méthode.

Chapitre 5 On aspire dans ce chapitre à analyser complètement les résultats de ces caractérisations pour en souligner les manquements à pallier et l'intérêt scientifique qu'ils symbolisent pour le laboratoire.

Chapitre 6 Ce dernier chapitre conclue par la récapitulation des objectifs atteints et des enjeux et opportunités que ceux-ci représentent pour le CRM Group.

Chapitre 2

État de l'art

2.1 Applications des AEM pour l'électrolyse de l'eau

Il existe depuis longtemps déjà (figure 2.1) une technologie d'électrolyse de l'eau à la fois stable et fiable : l'électrolyse alcaline. Dans un électrolyseur de ce type, on sépare les électrodes où sont produits les différents gaz par un électrolyte liquide. L'introduction d'une membrane, qui est un électrolyte solide, permet de rapprocher les électrodes l'une de l'autre et de maintenir une bonne séparation physique tout en en réduisant la résistance électrique. En vertu de cette moindre résistance, une plus grande intensité de courant, et donc un plus grand débit d'hydrogène, peut être imposée à tension égale. C'est la tension même qui limite les conditions opérationnelles des cellules d'électrolyse puisque 1. le potentiel à appliquer pour réaliser la réaction est fixé par les conditions thermodynamiques (table 2.1) et 2. toute réaction d'oxydoréduction indésirable est rendue possible par une tension suffisante. Ainsi, les deux seules voies qui restent accessibles afin d'étendre la plage de puissance d'une cellule sont d'en réduire les surtensions, ce qui sera rapporté comme une augmentation de la densité de courant, ou encore d'en augmenter la surface. Une définition du rendement énergétique des cellules individuelles est proposée en annexe A.1. En ce qui concerne les *stacks*, les empilements de cellules, il semble y avoir une limite pratique à ce que la multiplication des étages peut rapporter en termes de production réelle. Cette limite se situe aux alentours des 100 cellules par *stack* (19).



Fig. 2.1 Photographie d'un système (multi-*stack*) d'électrolyseurs alcalins d'une consommation totale estimée à 135 MW en opération à Glomfjord en Norvège entre 1953 et 1991 (20).

Les premières membranes à avoir concurrencé l'électrolyse alcaline sur le marché de l'hydrogène sont les PEM (de l'anglais *proton-exchange membranes*), les membranes échangeuses de protons. La table 2.2 présente une comparaison des différentes technologies disponibles pour l'électrolyse de l'eau à basse température (moins de 100 °C). Elle donne avant tout une idée de l'amélioration que représente l'électrolyse avec PEM en termes de densité de courant, de pression de travail et de pureté, et fixe globalement ce que l'on peut attendre des performances de l'électrolyse avec AEM avant de la voir apparaître sur le marché. On introduit l'indice TRL (de l'anglais *technology readiness level*) pour identifier arbitrairement les niveaux de maturité technologique de ces électrolyseurs.

Potentiels standards de différentes réactions d'oxydoréduction à 25 °C et 101 325 Pa (21).

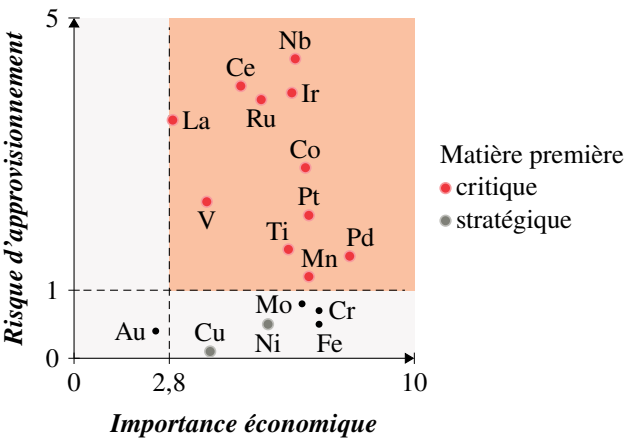
Tab. 2.1

Réaction	E^0 / V
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longleftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \longleftrightarrow 4 \text{OH}^-$	0,401
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_2$	0,000
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,828

État de l'art des spécifications des cellules d'électrolyse alcaline, avec PEM et AEM (22). Un symbole est attribué aux grandeurs qui sont réutilisées par la suite.

Tab. 2.2

Paramètre opérationnel		Électrolyse alcal.	Électrolyse PEM	Électrolyse AEM
Densité de courant i	A cm^{-2}	0,2 – 0,5	1 – 2	0,2 – 2
Tension E_{cell}	V	1,8 – 2,4	1,8 – 2,2	1,8 – 2,2
Surface d'échange A	m^2	< 4	0,15	< 0,03
Température T	°C	70 – 90	50 – 80	40 – 60
Pression p	bar	< 30	< 70	< 35
Pureté du H_2 produit	% _{vol.}	> 99,5	> 99,9999	> 99,99
Durabilité	kh	60 – 100	50 – 80	> 5
Capacité d'un <i>stack</i>	MW	0,5 – 2,5	0,1 – 1,5	0 – 0,0025
Maturité (TRL)		Mature (9)	Commercial (8)	Démontré (7)

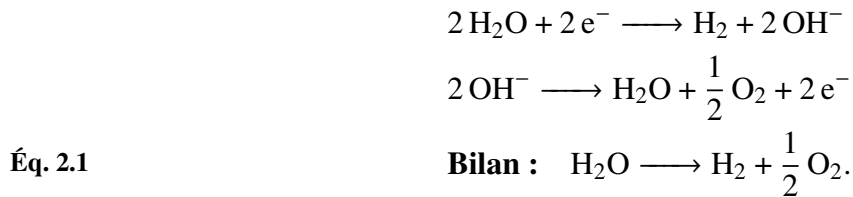


Matrice de criticité des métaux de transitions utilisés pour la conception des électrolyseurs avec AEM dans l'état actuel de la recherche (23-30) du point de vue de l'Union européenne en 2023 (31).

Fig. 2.2

La raison pour laquelle on ne se contente pas de développer les électrolyseurs avec PEM réside en l'analyse de la figure 2.2. Cette dernière présente la criticité de plusieurs matières premières d'importance variable pour le montage des cellules d'électrolyse avec AEM. Les PEM, elles, qui assurent la diffusion des protons H^+ acides, sont utilisées dans des cellules de constitution similaire à cela près que le milieu acide restreint les matériaux disponibles à quelques métaux rares. Notamment, les oxydes d'iridium et de ruthénium sont utilisés pour la fabrication des anodes, le platine et le palladium pour la fabrication des cathodes et le titane pour la fabrication des plaques bipolaires. Une AEM, en revanche, est hydratée par une solution diluée d'hydroxyde alcalin (1 mol L^{-1} ou moins). Dans ces conditions plus clémentes, on peut se permettre d'employer des électrodes non platinoïdes, comme des alliages de nickel, ainsi que des plaques bipolaires en acier inoxydable. Par ailleurs, la faible concentration de l'hydroxyde représente une amélioration en matière de sécurité tout comme elle permet aussi de modérer la sensibilité du système à la contamination par le gaz carbonique (32). Là où la précipitation des sels carbonatés est fatale à l'électrolyse alcaline traditionnelle, dont l'efficacité est assurée par une forte concentration du milieu, l'électrolyse avec AEM ne souffre au pire que de la moindre conductivité des carbonates par rapport aux ions OH^- (33).

En milieu basique, les demi-réactions d'oxydoréduction de l'eau sont décrites par les équations suivantes (26, 30, 34) :



Le rôle des AEM est alors de transférer les ions OH^- depuis la cathode, où ils sont produits par la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER, de l'anglais *hydrogen evolution reaction*), jusqu'à l'anode, où a lieu la réaction d'évolution de l'oxygène (OER, de l'anglais *oxygen evolution reaction*). Pour ce faire, les AEM disposent d'une matrice polymérique composée d'une « colonne vertébrale », un polyphényl par exemple, à laquelle ont été greffés des sites cationiques fixes tels que des ammoniums quaternaires. C'est par le biais de ces derniers que les ions hydroxydes vont voyager de site en site à travers la membrane. La figure 2.3 représente les structures chimiques respectives des membranes PiperION[®], propriété intellectuelle de la compagnie américaine Versogen, et des membranes types fumasep[®] de la compagnie allemande Fumatech. On peut citer le travail d'ARUM WIJAYA *et al.* (35) qui propose un état de l'art relativement complet des AEM disponibles sur le marché.

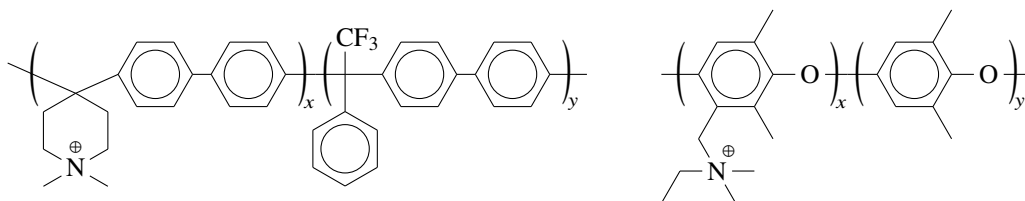
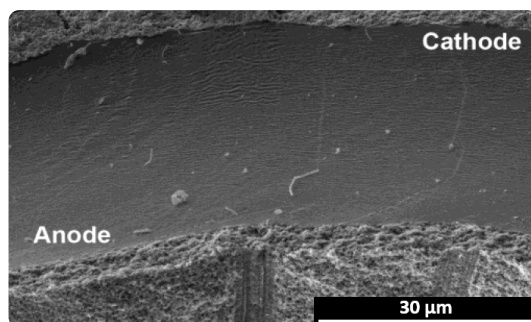


Fig. 2.3 Structures des membranes PiperION[®] (à gauche, 36, 37) et fumasep[®] (non officielle, à droite, 38).

Il est à noter qu'aucun anion ne diffuse aussi aisément qu'un proton, qui est sensiblement plus petit, ce qui constitue une limite technique des AEM. En particulier, PIVOVAR (39) explique qu'une augmentation de la conductivité des AEM repose sur une augmentation de leur capacité d'échange ionique, leur IEC (de l'anglais *ion-exchange capacity*), qui quantifie la concentration des sites cationiques en leur sein. En conséquence, ces membranes sont plus enclines à absorber l'eau aux dépens de leur stabilité dimensionnelle (40), ce qui les expose, ainsi que les couches qui leur sont adjacentes, au risque d'une ruine mécanique. Aussi, étant donné l'agrandissement des pores, « les chercheurs augmentent habituellement la conductivité de la membrane en en diminuant simultanément la sélectivité » (traduit de l'anglais, 41).

Dans le but d'améliorer les performances des électrolyseurs, outre la nature des membranes, on se doit aussi de maîtriser l'intégration de ces dernières avec les autres éléments constitutifs de la cellule. Notamment, il est important d'étudier l'assemblage membrane-électrode, ou MEA (de l'anglais *membrane-electrode assembly*), du point de vue de la dynamique des fluides et de sa conductivité électrique (42). Un bon MEA permettrait par exemple de se débarrasser intégralement de la solution alcaline par la création d'une « interface triphasique » (29, 43). On peut aussi parler d'un *triple contact* entre 1. les sites catalytiques, 2. un collecteur de courant et 3. les réactifs eux-mêmes. Il s'agit également 4. d'assurer que les hydroxydes soient acheminés vers la membrane aussitôt qu'ils ont désorbé et 5. que le flux dans les pores soit optimisé pour une évacuation efficace des bulles de gaz. Pour la plupart des auteurs, la réussite de ce projet réside en la fabrication de *couches catalytiques*, des électrodes amalgamées à la surface de la membrane (figure 2.4), tandis que d'autres questionnent la possibilité d'activer chimiquement les couches de diffusion déjà présentes (26, 44). On parle ici des GDL (de l'anglais *gas diffusion layer*) que TOLLET (18) avait installées dans la cellule existante au CRM Group entre des électrodes et des plaques bipolaires en nickel massif. S'il est inimaginable qu'une telle cellule puisse accomplir efficacement l'électrolyse de l'eau pure, l'exploit a déjà été réalisé dans la littérature scientifique (45) comme dans l'industrie (46) où il est même fait mention de la possibilité d'assécher la cathode et d'instaurer un gradient de pression en faveur d'un produit plus pur. La figure 2.5 est une vue éclatée d'une cellule d'électrolyse avec AEM présentant une couche catalytique. La table 2.3 rapporte l'ensemble des voies d'améliorations des électrolyseurs de ce type qui ont été identifiées par SANTORO *et al.* (47), agrémenté d'exemples recueillis dans la littérature.



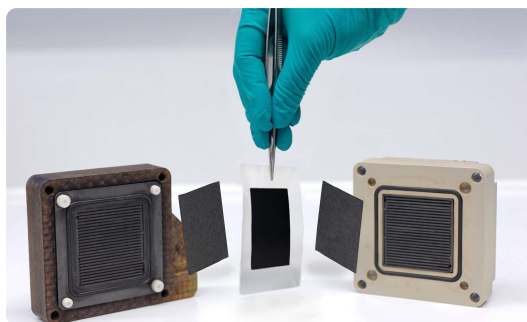
Micrographie électronique de la coupe transversale d'un MEA réalisé par pulvérisation sur les deux faces d'une PEM (48). Voir notamment le travail de KOCH *et al.* (49) pour une application des AEM.

Fig. 2.4

Tab. 2.3 Différents sujets de recherche s'appliquant à l'électrolyse de l'eau avec AEM en relation avec les améliorations techniques recherchées (47).

Sujet de recherche	Exemples	Objectifs généraux
Stabilité de l'AEM	(50-52)	Durabilité de la membrane Efficacité de la cellule Possibilité de travailler à haute pression
Épaisseur de l'AEM	(53)	Efficacité de la cellule
Sélectivité de l'AEM	(54)	Pureté du produit Durabilité de la membrane
Catalyse de la HER	(55-57)	Efficacité de la cellule Durabilité des électrodes
Catalyse de l'OER	(56, 58-60)	Efficacité de la cellule Durabilité des électrodes Moindre risque de corrosion
Interface membrane-électrode	(49, 53, 61-63)	Durabilité du MEA Efficacité de la cellule Possibilité d'électrolyser de l'eau pure
Stabilité de la couche catalytique		Durabilité des électrodes Efficacité de la cellule
Interface GDL-MEA	(64-67)	Durabilité du MEA Efficacité de la cellule

Mises à part les performances électrochimiques de la cellule d'électrolyse, sa durabilité représente un véritable goulot d'étranglement pour son développement commercial. Li *et al.* (69) ont identifié sept mécanismes de dégradation qui prédominent plus ou moins selon les conditions d'utilisation de la cellule : 1. la désintégration du MEA, 2. l'empoisonnement du catalyseur par le MEA, 3. l'instabilité de l'AEM en milieu alcalin, 4. l'hydrolyse de l'AEM par des radicaux libres de l'oxygène, 5. la gélification de l'AEM en milieu basique, 6. le détachement, l'agglomération ou la dissolution du catalyseur et 7. la ruine mécanique. Dans le cas où les dégradations mécaniques sont prédominantes, ce qui sera vraisemblablement la situation du laboratoire étant donné l'emploi d'électrodes monolithiques, on rapporte une durabilité de l'ordre du mois (> 700 h, 69). Bien sûr, si leurs places dans le marché ne sont pas sécurisées, les matériaux qui sont aujourd'hui des références commerciales

**Fig. 2.5** Photographie d'une cellule d'électrolyse avec AEM (68). À partir du centre et en s'en éloignant : la membrane dont une couche catalytique (noire) est apparente, les GDL et les plaques bipolaires.

risquent de voir leur production s'arrêter comme cela a été le cas des membranes de la compagnie japonaise Tokuyama (70). Il apparaît donc nécessaire de prévoir les stocks du laboratoire consciencieusement. Notez que, s'il existe bien des projets d'intensification de la technologie (4 MW, 71), la durabilité de ces systèmes ne fait pas partie de leurs arguments de vente (72) alors même que cet ordre de grandeur a été identifié comme le point pivot à partir duquel l'électrolyse de l'eau n'est plus rentable face aux solutions fossiles existantes (4).

2.2 Méthodes de caractérisation

Trois projets financés par le CHP (73) portent sur la validation d'un électrolyseur avec AEM. Le rapport d'ARICÒ *et al.* (74), qui vise à les protocoller, décrit particulièrement bien les méthodes de caractérisation des éléments, des cellules et des *stacks* employées dans le cadre du projet ANIONE. La table 2.4 compile les objectifs annoncés pour leur complétion qui sont relatifs aux propriétés des AEM. Par la suite, on présente l'état de l'art des méthodes de caractérisation applicables à l'évaluation de ces propriétés.

Objectifs annoncés des projets financés par le CHP quant aux spécifications des membranes (25, 74). **Tab. 2.4**

Propriété	Objectif	Commentaire
Épaisseur d	$(30 \pm 3) \mu\text{m}$	$\pm 10\%$ par rapport à la moyenne
Conductivité σ	$> 50 \text{ mS cm}^{-1}$	À température ambiante, sous forme hydroxylée et en eau désionisée
Résistance RA	$< 0,07 \Omega \text{ cm}^2$	Idem
Module de Young	$> 15 \text{ MPa}$	
Allongement ultime	$> 100\%$	
Gonflement hydrique	$< 1\%, < 4\%$	Dans le sens machine, dans le sens travers
Stabilité	$> 2000 \text{ h}$	Tous les objectifs validés après opération réelle ou simulée en eau désionisée ou KOH 1 mol L^{-1}

La conductivité des membranes est généralement déterminée par « la méthode Ziv-Dekel » (35, 51, 74). ZIV et DEKEL (75) ont décrit leur application comme la mesure de la « vraie conductivité hydroxyde », qui, dit-on, permet de s'affranchir totalement des effets de la contamination par le dioxyde de carbone. Quelle que soit la méthode employée, la conductivité et la résistance des membranes peuvent être évaluées soit par une mesure simple de la tension et du courant correspondant ou par spectroscopie d'impédance électrochimique, dite EIS (de l'anglais *electrochemical impedance spectroscopy*), qui est en outre la seule méthode disponible pour la caractérisation *in situ* du MEA (74). Une description exhaustive de l'EIS est présentée en annexe A.2. Dans son rapport de stage, PELASSY (76) décrit complètement le *setup* expérimental du CRM Group utilisé pour l'application de cette méthode aux diaphragmes Zirfon™ (Agfa, Belgique). Dans son cas, l'absorption du dioxyde de carbone est contrôlée en saturant la solution alcaline avec de l'argon, un gaz inerte.

En général, on exprime la résistance des membranes dans des unités analogues à $1 \Omega \text{ m}^2$. On parle alors de la résistance surfacique, produit de la résistance R et de la surface d'échange A . La relation qui la lie finalement à la conductivité σ est dépendante de d , la distance qui sépare l'électrode de travail de sa référence :

$$RA = \frac{d}{\sigma}.$$

Si l'on mesure la conductivité dans la direction transverse au plan de la membrane, c'est-à-dire comme dans un MEA réel, d est l'épaisseur de la membrane et A est la surface effective de la cellule. Notez que PELASSY (76) a signalé des effets de bords qui seront d'autant moins critiques que la surface étudiée est grande. La mesure de l'épaisseur de la membrane se fait, elle, par le biais d'un micromètre (74) ou encore par microscopie optique (45). Bien sûr, on doit documenter à la prise de ces mesures l'état de siccité de la membrane puisque qu'elle est sujette à un gonflement hydrique.

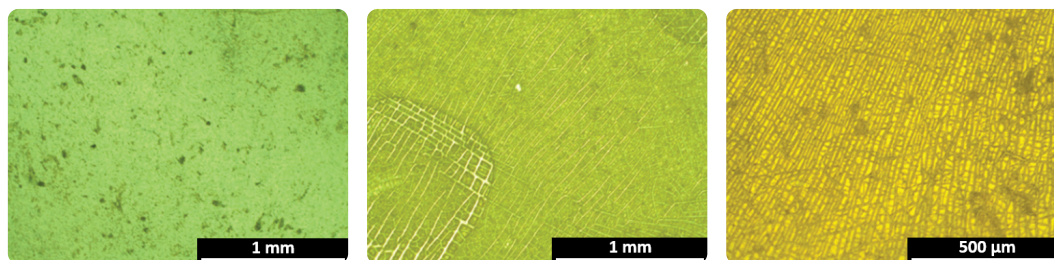
LI *et al.* (77), entre autres (78), définissent en anglais le *water uptake* (littéralement, la prise d'eau) comme le ratio entre le nombre de molécules d'eau absorbées par la membrane et le nombre de sites cationiques qui y sont attachés. On l'exprime en mol mol^{-1} et on lui attribue le symbole λ :

$$\lambda = \frac{\varphi}{\text{IEC} \cdot M(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{où} \quad \varphi = \frac{m_h - m_s}{m_s} \quad \text{et} \quad \text{IEC} = \frac{n_{\oplus}}{m_s}.$$

Dans ces équations, M est la masse molaire, m_h et m_s sont les masses respectives de la membrane humide et sèche et $n_{\oplus}$ est le nombre de sites cationiques. La mesure de l'IEC de la membrane revient à une simple titrimétrie de ce dernier nombre (74). Il a aussi été reconnu à plusieurs instances que la résonance magnétique nucléaire peut être employée pour déterminer l'IEC d'une AEM (50, 79). Il est à noter que, selon la source, le nombre φ est dénommé en anglais soit par la locution *water content* (littéralement, la teneur en eau, 77, 78), soit de nouveau par *water uptake* (35, 74, 80). L'usage du symbole λ est, lui, identique chez tous les auteurs consultés.

En outre, les propriétés mécaniques des membranes sont déterminées par essai de traction (51, 74). La thermogravimétrie et la calorimétrie différentielle à balayage permettent de quantifier la stabilité thermique des AEM (50, 74). KHALID *et al.* (51) décrivent une méthode utile à l'analyse de la perméation de l'eau à travers la membrane. La perméabilité de la membrane à l'hydrogène, qui impacte directement l'efficacité de l'électrolyse, relève d'une évaluation électrochimique (74). Une mesure qualitative populaire de la sélectivité des membranes face au passage de différents gaz consiste en la mesure de son point de bulle, la pression à partir de laquelle on observe l'infiltration de gaz dans les pores de la membrane (il n'est question d'aucune pression de saturation, 81). PETROV *et al.* (82) introduisent trois méthodes pour caractériser la porosimétrie des membranes : par adsorption d'azote, puis par microscopie électronique à balayage et en transmission. La stabilité de la membrane en milieu alcalin, hydrolytique et oxydant peut être surveillée par observation de la variation de sa masse, de sa conductivité ou de son IEC en conditions contrôlées (74). La spectroscopie photoélectronique X (45, 51, 52, 83), la résonance magnétique nucléaire (32, 50) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (52) sont tout autant de méthodes de caractérisation physicochimiques envisageables

pour identifier les mécanismes de dégradation des AEM. Enfin, comme illustré en figure 2.6, des dégradations peuvent aussi être détectées dans une certaine mesure par observation optique (69, 80).



Micrographies optiques d'une AEM dégradée en conditions oxydantes (69). De gauche à droite : la membrane nouvellement préparée et les résultats de son exposition au réactif de Fenton après 150 et 300 min.

Fig. 2.6

La littérature scientifique s'accorde sur une poignée de techniques électrochimiques en ce qui concerne la caractérisation *in situ* des performances des cellules d'électrolyse. Ceci tant et si bien qu'il n'est pas utile de refaire la liste complète des publications dignes d'intérêt puisque l'ensemble des journaux dont les titres ont déjà été mentionnés par avant communiquent ces performances par le biais d'une ou plusieurs de ces techniques. Par souci de rigueur, on peut mentionner le travail de MORENO-GONZÁLEZ *et al.* (84) comme un bon exemple de leur mise en œuvre.

Le gros des performances d'une cellule est décrit par sa courbe de polarisation qui lie l'intensité du courant la traversant avec les surtensions correspondantes (74). La technique employée pour la réalisation de ces courbes est la voltammétrie cyclique (CV, de l'anglais *cyclic voltammetry*). La portée de cette technique peut être étendue à une analyse profonde des mécanismes réactionnels dans des cellules équipées de trois électrodes (34, 85). Elle permet dans tous les cas de résumer le rendement énergétique de la cellule à un seul diagramme. Les surtensions qui sont d'origine purement résistive peuvent, elles, être discriminées par EIS (74). Les modes de dégradations des cellules d'électrolyse avec AEM ont été examinés en détail par LI *et al.* (69) pour leur opération en régime stationnaire, travail que l'on peut désormais réduire à l'analyse de profils chronopotentiométriques (CP, de l'anglais *chronopotentiometry*). On observe à travers cette méthode l'évolution des surtensions dans le temps, ce que le protocole d'ARICÒ *et al.* (74) applique aussi à la caractérisation des dégradations des cellules en régime transitoire. Certains auteurs rapportent plutôt les taux de dégradation du courant au cours d'une chronoampérométrie (CA, de l'anglais *chronoamperometry*), c'est-à-dire à rendement constant (62). Après séparation de l'eau, des appareils de mesures simples ou des techniques chromatographiques permettent de déterminer la teneur en hydrogène du flux d'oxygène produit à l'anode (ou l'inverse, 74). Enfin, le taux d'humidité de l'hydrogène peut être déterminé par la mesure de son point de rosée (53).

Chapitre 3

Montage

3.1 Cellule d'électrolyse

L'architecture de la cellule d'électrolyse est entièrement calquée sur le travail de TOLLET (18). Cette cellule est un assemblage en couches de différents éléments représentés en figure 3.1. L'AEM, au centre de l'assemblage, est en contact avec les électrodes, elles-mêmes en contact avec les plaques bipolaires. Des espaceurs en polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon[®], marque déposée) se trouvent de part et d'autre de la membrane. Leur rôle est de permettre un certain jeu entre les différents éléments de la cellule tout en assurant l'étanchéité à leurs bords. Ils sont représentés par des cadres blancs en figure 3.1. Des collecteurs de courant encadrent l'ensemble de l'assemblage qui est enserré dans un caisson en PTFE. Ce caisson est visible à la gauche de la figure 3.6 qui représente la situation de la cellule et de ses connexions avec les réservoirs d'électrolyte.

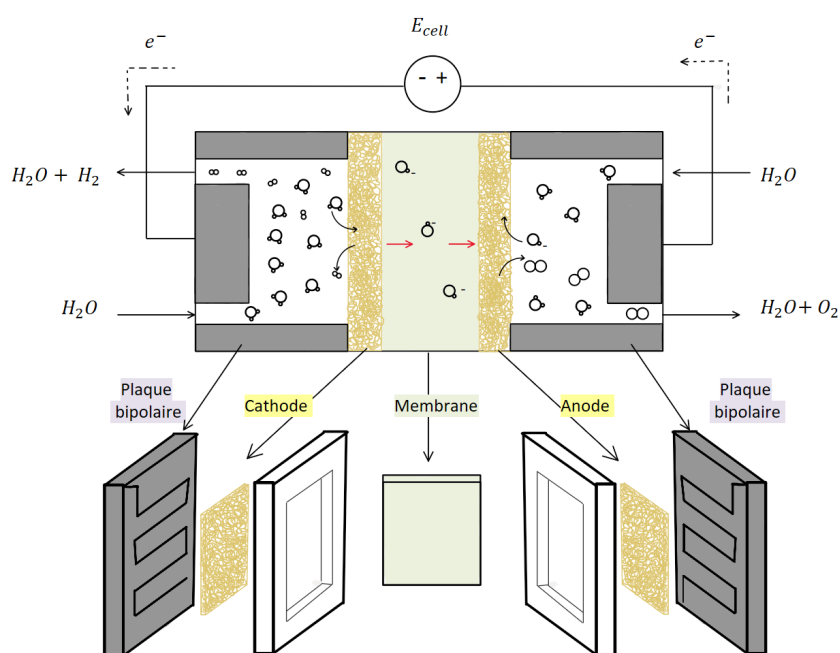
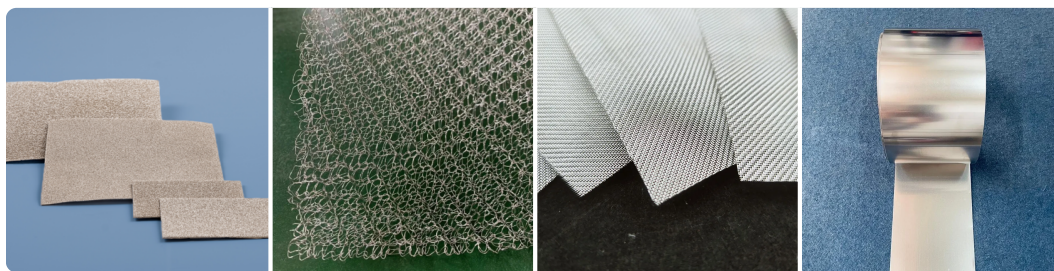


Fig. 3.1

Schéma des éléments constitutifs de la cellule d'électrolyse.



Photographies de différents produits commerciaux de nickel utilisés pour la fabrication d'électrodes. De gauche à droite : mousse (*foam*), maille (*knitted wire mesh*), treillis (*woven wire mesh*) et feuille (*foil*) de nickel.

Fig. 3.2

La figure 3.2 présente une série de produits disponibles au laboratoire du CRM Group dont la nomenclature est utile pour la suite. Notamment, la mousse et la maille de nickel sont utilisés pour la fabrication des électrodes de la cellule d'électrolyse. Cette dernière est construite par l'empilement symétrique des éléments suivants dont la figure 3.3 représente une vue incomplète :

- La moitié basse du caisson en PTFE. Chaque caisson est doté de deux connexions entrée/sortie où circulent le réactif et les produits.
- Une plaque collectrice de courant en nickel. Cette plaque est percée de sorte à s'imbriquer dans les prises d'eau du caisson avec des joints toriques en caoutchouc pour sceller l'espace excédentaire. Elle est connectée au courant anodique/cathodique par une langue métallique qui dépasse hors du caisson.
- Une plaque bipolaire en nickel. Cette plaque est emboutie en forme de canaux pour permettre la bonne circulation du liquide et du gaz. Elle est également percée aux mêmes endroits que la plaque collectrice.
- Un espaceur en PTFE. Il présente des canaux qui s'alignent avec les ouvertures des plaques de nickel pour rediriger le flux en son centre qui est percé d'une ouverture carrée de 5 cm de côté. Des joints en caoutchouc recouvrent les deux faces de l'espaceur, eux-mêmes ouverts de manière identique.
- De la maille de nickel. Elle est placée au cœur de l'espaceur et est en contact direct avec la plaque bipolaire. C'est un matériau compressible et élastique qui présente de grandes ouvertures assurant 1. le contact électrique avec l'électrode et 2. la perméation du réactif et des produits. Deux couches sont généralement suffisantes.
- Une couche de mousse de nickel. C'est l'électrode à proprement parler. Ce produit est à la fois poreux et suffisamment doux pour ne pas abîmer la membrane. Il est lui aussi placé au cœur de l'espaceur.
- L'AEM. Un échantillon de 6 à 7 cm de côté est placé au centre de la cellule. Il est en contact direct avec l'électrode et les joints en caoutchouc. L'assemblage final comprend un joint par face de la membrane.
- La suite du montage est complétée par l'empilement successif des éléments précédents en ordre inverse. Les connexions de la moitié haute du caisson ne sont pas alignées à celle de la moitié basse et correspondent à une rotation d'un angle de 90°. Aucune connexion directe ne doit exister entre les deux côtés de la cellule.

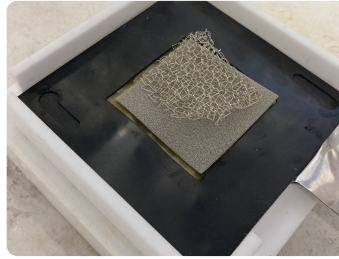


Fig. 3.3 Photographie d'une électrode de la cellule d'électrolyse. On aperçoit la moitié basse du caisson, une plaque collectrice de courant saillant hors du caisson, l'AEM caractérisée par sa couleur jaune, un joint en caoutchouc, une couche de mousse de nickel et une couche de maille de nickel.

Cet assemblage introduit plusieurs nouveautés par rapport au travail de TOLLET (18). Tout d'abord, les collecteurs de courant qui étaient initialement réalisés par des plaques en cuivre ont été remplacés par du nickel. Ce choix est motivé par le comportement qu'a démontré le cuivre en milieu alcalin avec 1. l'apparition d'oxydes à la surface de la plaque (figure 3.4) et 2. la précipitation d'hydroxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bleu vif aux abords des prises d'eau de la cellule. Ensuite, les électrodes sont décrites par TOLLET dans son rapport (18) comme des feutres de nickel. Or ce matériau s'est avéré être du feutre de graphite qui peut en outre jouer le rôle de GDL, mais pas celui d'électrode. Il a donc été substitué par du nickel.

Pour une première tentative, on a envisagé d'utiliser un treillis de nickel en guise d'électrode. Au cours d'un essai de CP, on a fixé le courant d'une telle cellule à 2,5 A (100 mA cm^{-2}) et mesuré une tension résultante de 0,4 V. Dans une cellule d'électrolyse, il n'est pas possible d'observer le passage du courant pour une tension inférieure au potentiel de réaction (voir table 2.1). Ceci trahit donc un court-circuit qui, comme on peut le voir en figure 3.5, a mené à la brûlure de la membrane par effet Joule. Aucun gaz ne s'échappe des électrodes dans ce cas.



Fig. 3.4 Photographie des plaques bipolaire (en nickel, à gauche) et collectrice (en cuivre, à droite) exposées au courant anodique. Les dépôts noirâtres à la surface du métal ont été attribués à l'oxyde cuivrique CuO . La plaque bipolaire en nickel n'est pas affectée par la corrosion.

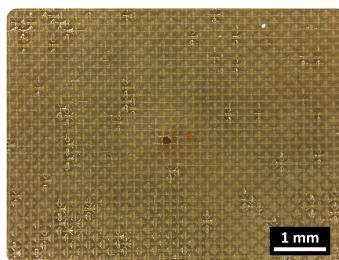


Fig. 3.5 Micrographie optique de l'échantillon F75(6) dégradé en cellule d'électrolyse.



Photographie de la cellule d'électrolyse dans sa configuration finale incluant un bain thermostaté. **Fig. 3.6**

Les deux côtés de la cellule, l'anode et la cathode, sont hydratés par un électrolyte. Si on veut idéalement réaliser l'électrolyse de l'eau pure, il est nécessaire de comprendre que cela n'est possible qu'à la condition du « triple contact » mentionné plus tôt, c'est-à-dire dans les cellules présentant un MEA avec des zones de recouvrement de l'ordre du nanomètre. Dans le cas d'une cellule avec des électrodes monolithiques, il est nécessaire qu'elle baigne constamment dans une solution enrichie en ion OH^- . Pour ce faire, deux réservoirs sont connectés à une pompe péristaltique, puis reliés à chaque électrode. La figure 3.7 présente un plan rapproché des réservoirs d'électrolyte. Les gaz produits lors de l'électrolyse de l'eau s'échappent eux aussi via ces tuyères puis à travers les ouvertures des réservoirs. Ainsi, un plus grand débit permet généralement d'améliorer les conditions de dégazage des électrodes. Il est aussi tout à fait impératif de ne pas concentrer les sorties de ces deux flux au même endroit puisque le mélange gazeux résultant poserait un risque de feu.



Photographie des réservoirs d'électrolyte. **Fig. 3.7**

Notez enfin que la cellule est sujette à des fuites si les joints ne sont pas placés correctement, ou de manière symétrique. Il a été observé que les niveaux des réservoirs reliés respectivement à l'anode et à la cathode variaient dans le temps de sorte que l'un gagnait ce que l'autre perdait, jusqu'au débordement ou à l'assèchement. Une autre précaution qui a toujours été prise lors du montage de la cellule est d'éponger l'ensemble des éléments pour éviter la création de voies d'eau mais il

n'est pas certain que cela ait eu un quelconque impact sur l'étanchéité de la cellule.



Fig. 3.8

Photographie et schéma des connexions de la cellule d'électrolyse.

La figure 3.8 présente les connexions de la cellule d'électrolyse. Comme on peut le voir, les plaques collectrices de courant saillissent de l'assemblage et peuvent être simplement reliées au potentiostat par le biais de pinces crocodile. Les symboles WE, RE et CE se réfèrent respectivement à l'électrode de travail (de l'anglais *working electrode*), à l'électrode de référence (*reference electrode*) et à l'électrode de contrôle (*control electrode*). Dans la méthodologie à suivre, la cellule d'électrolyse est opérée par le biais de deux instruments différents, tous deux connectés identiquement au schéma de la figure 3.8. Le premier instrument est un potentiostat/galvanostat de la marque Elektro Automatik (modèle PSI 9040-40 T, 86). Ce potentiostat est utile pour les caractérisation statiques telles que les CP et les CA. Le deuxième instrument est un potentiostat/galvanostat de la marque Orignalys (modèle OrigaFlex 05A, 87). Ce modèle est accompagné d'un logiciel permettant l'automatisation de techniques plus complexes comprenant les EIS et les CV. Ce dernier instrument est cependant partagé par plusieurs chercheurs au CRM Group et est donc restreint à des études de courte durée.

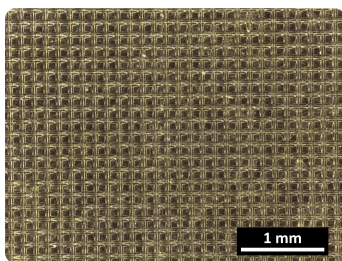
Les derniers paramètres opératoires de la cellule d'électrolyse sont le débit et la température de l'électrolyte. Comme on peut le voir à la droite de la figure 3.6, les réservoirs d'électrolyte sont immergés dans un bain thermostaté. La sonde de température est placée directement au sein du bain. On s'assure toujours que le niveau du bain est juste suffisant pour dépasser le niveau à l'intérieur des réservoirs. On peut éventuellement lester les réservoirs pour les maintenir en place. En effet, la pompe péristaltique a tendance à exercer de la tension sur les tuyères, notamment lors de la première mise en route. Cette pompe est une pompe volumétrique dont on peut librement fixer le débit.

Dès lors, la cellule est assemblée suivant la même procédure à chaque fois. Lors de la première opération de la cellule, les différents éléments sont empilés comme convenu et la cellule est placée entre les platines de la presse à vis visible à gauche de la figure 3.6. Cette presse est serrée à la main, la contrainte exercée sur la cellule n'est pas contrôlée mais on suppose que l'étanchéité est assurée dès lors qu'on ne sait plus serrer la presse davantage. Les réservoirs sont connectés chacun aux entrées et aux sorties des parties supérieure et inférieure de la cellule. On prend soin de croiser les flux de l'anode et de la cathode, c'est-à-dire que les flux entrants sont éloignés un maximum l'un de l'autre. Les réservoirs sont remplis d'eau désionisée et la pompe est opérée à 200 mL min^{-1} jusqu'à ce que la température du bain ait atteint 60°C . Si aucune fuite n'est repérée, on déconnecte la cellule, vide les réservoirs de l'eau qu'ils contiennent et on les remplit de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Sachant que ces réservoirs

peuvent chacun contenir 140 mL de liquide, la pompe est maintenue en rotation pendant au moins une minute, de sorte que l'on puisse considérer que toute l'eau contenue dans la cellule et les tuyères a circulé au moins une fois. La procédure est répétée, l'électrolyte est purgé et remplacé par du KOH 1 mol L⁻¹ neuf. Une fois la cellule connectée au potentiostat, on s'assure de noter exactement où se trouvent l'anode et la cathode en incluant leur connexion avec les réservoirs. La cellule est alors prête à être caractérisée si la température du bain thermique est stable pendant dix minutes.

Dans le cas où la cellule doit être démontée, on procède par une série de purge similaire, cette fois en remplaçant l'électrolyte par de l'eau désionisée. Une fois cela fait, la presse est déserrée et la cellule démontée. Chaque côté de la cellule est isolé et soigneusement annoté de manière à pouvoir resituer exactement l'anode et la cathode. Plus particulièrement, on fait attention de bien reconnaître chaque face de la membrane. Étant donné qu'une partie de la membrane ne participe pas à l'échange ionique, il est possible d'y laisser une marque distinctive de l'une ou l'autre électrode sur son pourtour, c'est-à-dire dans la zone qui ne fait pas face à la fenêtre de 5 cm de côté de l'espaceur en PTFE. Si la cellule doit ensuite être remontée, elle doit l'être d'une manière parfaitement identique à l'assemblage d'origine. Autrement dit, les électrodes sont réutilisées dans le même rôle, connectées aux mêmes réservoirs d'électrolyte, en contact avec les mêmes plaques bipolaires, et l'AEM est replacée dans son sens d'origine. Sans toutes ces précautions, on s'expose à des phénomènes d'instabilités qui vont nécessiter de périodes de stabilisation plus longues afin de corriger la chimie de surface des électrodes et des autres éléments métalliques ainsi que la géométrie moléculaire de l'AEM.

La figure 3.9 est une image de référence pour l'état d'origine des membranes FAA-3-PK-75 (88) qui vont être utilisées dans l'ensemble de ce rapport. Les autres membranes disponibles au laboratoire sont des PiperION de 40 et 60 µm d'épaisseur (89, 90) ainsi que des diaphragmes FAAM-40 (91). Ces derniers ne possèdent *pas* de groupes fonctionnels pour l'échange ionique. Ils ne peuvent ainsi que servir de référence pour les techniques de caractérisation de la conductivité. Comme on le verra dans la suite de ce rapport, seules les premières membranes ont effectivement été testées pour l'électrolyse de l'eau dans la cellule du laboratoire. La procédure de pré-traitement de la membrane avant son installation dans la cellule est décrite en section 4.1.



Micrographie optique de FAA-3-PK-75 dans son état d'origine.

Fig. 3.9

3.2 Cellule analytique EIS

Dans le cadre de ce travail, on désire aussi pouvoir caractériser la membrane en dehors de la cellule d'électrolyse. On serait ainsi capable d'attribuer les variations de performance de la cellule à d'éventuelles dégradations de l'AEM. Pour ce faire, on va réaliser des EIS *ex situ* dans une cellule que l'on appellera dorénavant la cellule analytique. Cette fois-ci, c'est le travail de PELASSY (76) qui sert de base théorique.

La cellule analytique est une construction similaire à la cellule d'électrolyse. Elle est composée d'un empilement d'éléments métalliques symétriques avec la membrane. Certains de ces éléments sont visibles en figure 3.10. L'assemblage comprend, dans l'ordre :

- Une tige collectrice de courant en inox. Cette tige est filetée et peut être avancée ou reculée à l'intérieur du bloc en PTFE qui entoure la cellule. Elle possède une face plane percée qui laisse entrer et sortir l'électrolyte. Cette face occupe toute la section libre à l'intérieur du bloc qui est un disque de 3 cm de diamètre ou 7 cm² de surface. C'est cette tige qui est connectée au courant anodique ou cathodique.
- De la maille de nickel. Elle joue ici le même rôle qu'elle jouait déjà dans le montage de la cellule d'électrolyse en permettant une certaine élasticité entre les différents éléments métalliques. Elle est placée dans la fenêtre circulaire à travers laquelle glisse la tige en inox.
- Un treillis de nickel. Plus précisément, on utilise ici un produit appelé *flynet* qui est un treillis beaucoup plus flexible avec de larges mailles. Il sera en contact direct avec la membrane. C'est principalement à sa surface que se dérouleront les réactions d'oxydoréduction de l'eau.
- Une feuille de nickel. On place une feuille très fine entre les deux moitiés de la cellule de sorte à faire le contact avec le *flynet* en la faisant passer par-dessus les joints d'étanchéité du caisson. Elle servira d'électrode de référence.
- L'AEM. Un échantillon de 4 à 5 cm de côté est placé au centre de la cellule. Il est en contact direct avec l'électrode de référence et le *flynet*.
- L'assemblage est répété de manière symétrique avec pour seule condition que les deux feuilles de nickel ne soient jamais en contact direct.

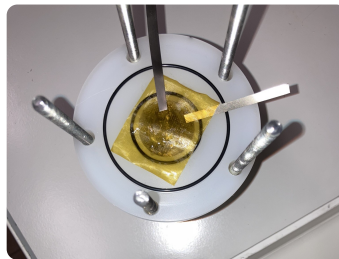
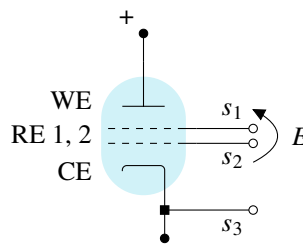


Fig. 3.10 Photographie des électrodes de référence de la cellule analytique. On aperçoit l'AEM avec une feuille de nickel de part et d'autre.

La figure 3.10 montre la manière la plus simple de procéder quant au montage. Le caisson en PTFE ne permettant pas de voir l'intérieur de la cellule, il est nécessaire que tous les éléments soient déjà au plus proche de leur position finale avant que ne

soit scellée la cellule. Ainsi, on construit l'assemblage verticalement en repoussant la tige en inox le plus loin possible sans non plus pousser le *flynet* hors du cylindre. Le deuxième bloc est préparé de la même façon. Idéalement, le *flynet* est découpé en forme de disque avec un diamètre légèrement supérieur à celui du cylindre. Il peut ainsi maintenir l'assemblage en place pendant que le bloc est retourné sur l'autre moitié de la cellule. On place alors une première feuille de nickel, l'AEM et la seconde feuille de nickel sur le premier bloc comme on peut le voir en figure 3.10. On enfle le deuxième bloc sur les tiges filetées visibles à l'extérieur des joints d'étanchéité. La cellule est alors scellée par le biais d'écrous de chaque côté de la cellule. Ces écrous sont finalement serrés en croix à la main.

Une fois la cellule montée, elle est connectée de part et d'autre à un réservoir via une pompe péristaltique. Il n'y a cette fois aucun moyen de contrôler la température du fluide. La pompe est mise en rotation à 50 mL min^{-1} avec de l'eau désionisée pour observer la moindre fuite. En général, les fuites qui se produisent le long de la tige en inox sont tolérées si elles ne sont pas conséquentes. Si on ne remarque aucune autre fuite, l'eau désionisée est purgée et remplacée par $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ dans un temps suffisant pour faire circuler l'entièreté du volume dans le réservoir. Cette fois-ci, le réservoir est un simple litre en polyéthylène. Il est alors possible de connaître le volume de liquide de manière approximative. Une fois cela fait, l'électrolyte est purgé et remplacé une fois de plus. On peut alors entamer la caractérisation. De même, lorsque la cellule est démontée, on prend soin de purger l'électrolyte pour des raisons de sécurité.



Photographie et schéma des connexions de la cellule analytique à quatre électrodes. Les sondes s_1 , s_2 et s_3 sont propres à la constitution du potentiostat (BioLogic, 92).

Fig. 3.11

La figure 3.11 présente les connexions électriques de la cellule analytique. On reconnaît bien quatre électrodes : les électrodes de travail et de contrôle et les deux électrodes de référence entre lesquelles on mesure la tension. L'instrument utilisé pour la réalisation des EIS est un potentiostat/galvanostat de la marque BioLogic (modèle SP-300 (92)). Ce matériel est accompagné d'un logiciel permettant l'automatisation de la cellule analytique.

Au cours de ses recherches au CRM Group, PELASSY (76) a également mis en place une cellule à trois électrodes qui est représentée en figure 3.12. Cette cellule est un assemblage simple où l'électrode de travail est une simple plaque de nickel contre laquelle est posée l'AEM. Elle est ainsi positionnée face à une petite ouverture d'un centimètre de diamètre qui donne dans un réservoir d'électrolyte. Le courant passe à travers l'électrolyte et la membrane se charge de transférer les ions OH^- jusqu'à la plaque de nickel.



Fig. 3.12 Photographie et schéma des connexions de la cellule analytique à trois électrodes. Les sondes s_1 , s_2 et s_3 sont propres à la constitution du potentiostat (BioLogic, 92).

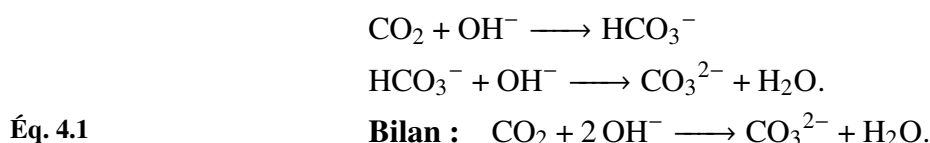
Cet assemblage est généralement problématique. Le fait que l'électrolyte liquide ne circule pas nécessite de très longs temps de stabilisation. Les mesures correspondantes sont donc longues, d'autant plus qu'il est également impératif d'exécuter un test sans la membrane pour déduire la conductivité de l'électrolyte liquide et en déterminer celle de l'AEM seule. Aussi, puisqu'il n'y a aucun échappatoire direct pour le gaz produit à la surface de la plaque de nickel, il est généralement difficile de croire que cet assemblage peut reproduire les conditions de la cellule d'électrolyse. Aucun résultat obtenu sur ce montage ne sera présenté dans ce rapport.

Chapitre 4

Méthodologie

4.1 Contraintes propres aux AEM

En prévision de son rôle d'électrolyte, l'AEM doit être sous forme hydroxylée. Cette transformation est réalisée par immersion dans une solution aqueuse de KOH 1 mol L^{-1} pendant 24 h au terme desquelles on suppose que la totalité des groupes fonctionnels de l'AEM sont substitués par OH^- . Ces ions sont cependant sujets à des réactions de neutralisation impliquant le CO_2 atmosphérique (93) :



ZIV et DEKEL (75) rapportent que tous les contre-ions d'une AEM exposée à l'air ambiant sont remplacés par des carbonates en moins de 6 h. À cet effet, si l'échange ionique n'est pas réalisé immédiatement avant l'intégration de l'AEM au montage, on prendra garde de la conserver : soit dans un récipient fermé contenant la solution de KOH, soit au sec dans un sachet hermétique. Pour sécher la membrane, on la place à plat dans un verre de montre dans une étuve à 50°C pendant 2 h après en avoir rincé la surface à l'eau désionisée.

Aucune tentative visant à identifier la réaction 4.1 dans des conditions pratiques n'a porté ses fruits. Étant donné que la permutation des ions OH^- par des carbonates doit s'accompagner d'une variation de la masse de l'AEM, on a mesuré les masses de quatre échantillons de FAA-3-PK-75 juste après leur passage sous forme OH^- puis après plusieurs opérations de séchage (table 4.1). Il ressort de cette expérience que, si la réaction a eu lieu, elle doit avoir été complétée avant la première mesure de la masse sèche de l'AEM puisqu'une période d'exposition prolongée à l'air ambiant n'a menée à aucune variation de la masse qui ne soit pas réversible par un nouveau passage dans l'étuve. En outre, une solution préparée par la dissolution de 5,67 g de KOH dans 100 mL d'eau désionisée (environ 1 mol L^{-1}) a conservé un pH de 13,5 pendant trois jours au cours desquels elle a constamment été agitée avec une surface libre exposée à l'air ambiant. Dans la même idée, l'eau désionisée du laboratoire présente un pH de 6. Cette même eau que l'on a décarbonatée en la faisant bouillir pendant dix minutes présente un pH de 6,6. Enfin, souffler de

l'air directement à la surface d'un petit échantillon de cette eau décarbonatée en abaisse le pH à 5,8 après quelques secondes seulement. Autrement dit, la réaction 4.1 est potentiellement très rapide et, si elle n'a pas pu être observée, il n'est pas invraisemblable qu'elle ait atteint l'équilibre avant même l'entame des mesures. Il est supposé par la suite que les méthodes de caractérisation présentées sont toutes identiquement impactées par cette réaction sous réserve que le pH des solutions électrolytiques reste stable. Dernièrement, les instabilités rapportées en table 4.1 sont attribuées aux propriétés hygroscopiques des AEM en raison desquelles on préconise une période d'équilibration d'une demi-journée précédant toute mesure de sa masse sèche par souci de répétabilité.

Évolution de la masse d'une AEM après plusieurs séchages successifs. Par « repos », on entend une période de plus de 12 h pendant laquelle l'AEM a été exposée à l'air ambiant. **Tab. 4.1**

Manipulation	Masse/ g				Observation
	F75(1)	F75(2)	F75(3)	F75(4)	
<i>Jour 1</i>					
Aucune (début)	0,0900	0,0725	0,1001	0,1265	Décroît pendant la pesée
Après 1 h de séchage	0,0868	0,0711	0,0912	0,1172	Croît pendant la pesée
Après 2 h de séchage	0,0866	0,0708	0,0909	0,1163	Croît pendant la pesée
<i>Jour 2</i>					
Aucune (repos)	0,0883	0,0722	0,0938	0,1195	Stable et répétable
Après 1 h de séchage	0,0867	0,0709	0,0907	0,1158	Croît pendant la pesée

Pour toute conservation de plus longue durée, on recommande d'adopter une forme neutre de la membrane en l'immergeant dans une solution aqueuse de NaCl 1 mol L⁻¹. S'il arrive que l'AEM doive être conservée pour une période de plusieurs semaines, on attend au mieux 24 h d'immersion pour supposer que tous les groupes fonctionnels sont substitués par Cl⁻ avant de la rincer, de la sécher et de la placer dans un sachet hermétique à l'abri de la lumière. À l'achat, les membranes FAA-3-PK-75 sont sous forme bromée (88) et les membranes PiperION sont substituées par des bicarbonates (89, 90). Chacune de ces formes sont stables et peuvent être conservées en l'état avant échantillonnage, au sec et dans un sachet hermétique à l'abri de la lumière.

Enfin, l'aspect des membranes PiperION et, plus dramatiquement, des FAA-3-PK-75 change selon la forme ionique adoptée. Ceci peut être un bon témoin visuel de l'état de l'AEM ainsi que, dans certains cas plus graves, de dégradations qui en impactent la capacité d'échange ionique (IEC). C'est ce cas particulier qui est représenté en figure 4.1. De telles dégradations sont attendues de conditions d'emplois abusives, dont les limites les plus strictes nous concernant sont attribuées aux membranes FAA-3-PK-75 : des températures inférieures à 60 °C (62) et un pH situé entre 0 et 14 (88). Des dégradations d'ordre mécanique sont, elles, peu susceptibles d'impacter l'IEC. Elles sont en revanche généralement liées à une chute de la résistance électrique et de la sélectivité de l'AEM.

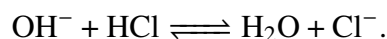


Fig. 4.1 Photographie de l'échantillon F75(2) partiellement désactivé après 24 h d'immersion dans de l'eau désionisée à 95 °C. La coloration plus brunâtre est due aux ions Br^- qui substituaient à l'origine FAA-3-PK-75. La coloration plus jaunâtre résulte du passage vers la forme OH^- qui a révélé toute une zone insensibilisée, restée brune.

4.2 Caractérisation de l'AEM

4.2.1 IEC

L'AEM est d'abord rincée à l'eau désionisée puis passée sous forme OH^- par immersion dans au moins 100 mL d'une solution aqueuse de KOH 1 mol L^{-1} pendant 24 h. Elle est de nouveau rincée pour être séchée dans une étuve à 50 °C pendant 2 h. Il s'ensuit pour l'AEM une période de repos d'une demi-journée précédant la pesée de sa masse sèche à la balance analytique. La réaction suivante est alors menée à complétion :



Pour ce faire, l'AEM est plongée dans une solution aqueuse de HCl de basse concentration pendant 72 h, ceci afin d'éviter des conditions trop acides tout en permettant la diffusion des ions Cl^- vers les groupes fonctionnels de la membrane. Il s'agit alors de planifier les conditions réactionnelles en fonction de la capacité attendue de l'AEM pour assurer à la fois un excès en HCl et une différence significative entre les concentrations initiales et finales.

Ce calcul doit être fait sur base de valeurs de référence pour l'IEC des membranes. Pour FAA-3-PK-75, on rapporte une IEC allant de 1,23 mmol g^{-1} (51) à 1,6 mmol g^{-1} (94) sous forme OH^- . Pour les membranes PiperION, ARUM WIJAYA *et al.* (35) introduisent des valeurs allant de 2,21 mmol g^{-1} (95) sous forme OH^- à 2,35 mmol g^{-1} , valeur reprise du site FUEL CELL STORE (89, 90) qui ne précise pas la forme de l'AEM. Bien sûr, le nombre d'ions qu'une AEM peut accommoder ne dépend pas de la nature de l'ion (à charge équivalente). En revanche, puisque l'IEC est rapportée à la masse sèche de la membrane, l'IEC sous une forme ou l'autre est marquée par une différence plus ou moins importante. Si on suppose que les 2,35 mmol g^{-1} sont l'IEC des PiperION sous forme HCO_3^- , qui est la forme sous laquelle elles sont fournies, on peut calculer que l'IEC sous forme OH^- serait égale à 2,62 mmol g^{-1} . On peut calculer l'IEC pour un ion b à partir de l'IEC pour un ion

a avec la formule suivante :

$$IEC_b = \frac{IEC_a}{1 + \left(M_b \frac{c_a}{c_b} - M_a \right) \cdot IEC_a}$$

où M symbolise la masse molaire (14) et c le nombre de charges de l'ion. C'est d'ailleurs vraisemblablement le calcul effectué par KHALID *et al.* (51) pour corriger les valeurs de l'IEC sous forme Cl^- comme elles sont rapportées dans la fiche technique de FAA-3-PK-75 (88).

Dans notre cas, on travaille régulièrement avec des échantillons de FAA-3-PK-75 avec une masse sèche de 0,1 g. On peut faire réagir les ions de la membrane dans 75 mL de HCl $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On titre alors 20 mL de cette solution à trois reprises avec du $NaOH$ $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et de la phénolphthaléine comme indicateur coloré. La solution témoin doit alors atteindre l'équivalence à plus ou moins 20 mL de $NaOH$. La différence avec la solution à titrer est alors de l'ordre de 3 mL. En effet, si on parle d'ordre grandeur, un échantillon de FAA-3-PK-75 avec une masse sèche de 0,1 g présente une IEC de l'ordre de 1 mmol g^{-1} . Cela signifie que la membrane porte plus ou moins autant d'ions que 10 mL de la solution de HCl . Si on divise cette différence entre trois titrages, on retrouve alors plus ou moins 3 mL d'écart avec le témoin. Un tel titrage est idéalement réalisé dans une burette graduée de 25 mL.

L'IEC d'une membrane est alors déterminée par la formule suivante :

$$IEC = \frac{C_{\text{titrant}}(V_{\text{témoin}} - V_{\text{titrant}})}{m_{\text{sèche}}} \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{échantillon}}}.$$

où

- C_{titrant} = concentration de la solution titrante ;
- $V_{\text{témoin}}$ = volume de titrant nécessaire à l'équivalence de la solution témoin ;
- V_{titrant} = volume de titrant nécessaire à l'équivalence de la solution après la réaction de neutralisation ;
- $m_{\text{sèche}}$ = masse sèche de la membrane sous forme OH^- ;
- V_{total} = volume réactionnel ;
- $V_{\text{échantillon}}$ = volume réactionnel échantillonné.

4.2.2 Conductivité

La conductivité de l'AEM est déterminée par GEIS dans la cellule analytique. La membrane est d'abord rincée à l'eau désionisée puis passée sous forme OH^- par immersion dans au moins 100 mL d'une solution aqueuse de KOH 1 mol L^{-1} pendant 24 h. Elle est alors installée dans la cellule analytique où on va réaliser successivement :

- Une mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP, de l'anglais *open-circuit potential*) qui ne s'arrêtera qu'une fois la pente stabilisée à $\pm 1 \text{ mV min}^{-1}$. Cette étape dure généralement entre 2 et 3 h.
- Une CP de 1 h à 30 mA cm^{-2} pour assurer la stabilité du système au courant imposée.
- Une succession de trois GEIS à 10, 20 et 30 mA cm^{-2} avec 3 mA cm^{-2} d'amplitude. Cette étape dure généralement dix minutes.

4.3 Caractérisation de la cellule d'électrolyse

La caractérisation de la cellule d'électrolyse est entièrement basée sur des techniques électrochimiques. Les deux principales caractéristiques que l'on désire connaître sont les performances générales de la cellule et leur évolution dans le temps. À ce titre, la cellule est analysée à plusieurs reprises à travers une batterie de tests incluant EIS et CV. Afin d'observer ces performances à travers le temps, la cellule est mise en fonctionnement continu pendant une longue période puis testée à nouveau à travers cette même batterie de tests.

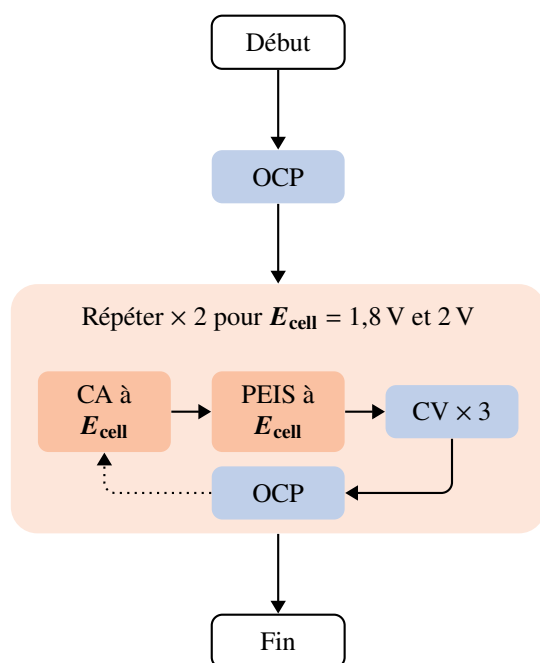
Comme on désire également démontrer la reproductibilité du montage, la cellule est régulièrement démontée pour que ses éléments soit inspectés dans le même temps. Une fois remontée, la cellule est de nouveau évaluée par les mêmes techniques que précédemment.

Ainsi, il a été décidé de la ligne du temps suivante :

- Montage de la cellule avec des éléments neufs.
- Caractérisation de la cellule par des EIS et des CV.
- Caractérisation de la cellule au travers d'une CA de 48 h à 2 V.
- Démontage de la cellule, inspection de ses éléments et remontage fidèle à l'assemblage original.
- La suite est une répétition de ce cycle avec la caractérisation électrochimique de la cellule, CA 48 h, cette fois-ci à 2 V, et démontage.
- La cellule est remontée une dernière fois pour être caractérisée de nouveau.

La figure 4.2 présente la séquence suivie lors de la batterie de tests qui est donc répétée trois fois sur trois assemblages différents. Cette liste inclue :

- Une OCP de 2 min. La cellule est généralement immédiatement stabilisée.
- Une CA de 30 min à 1,8 V.
- Une PEIS à 1,8 V avec 10 mV d'amplitude. Cette étape dure 4 min.
- Trois cycles CV entre 1,5 et 2,5 V au rythme de 10 mV s⁻¹. Cette étape dure 10 min.
- On répète alors les mêmes méthodes avec cette fois une CA de 30 min à 2 V et une PEIS à 2 V.



Batterie de tests électrochimiques visualisés sous la forme d'un organigramme.

Fig. 4.2

Chapitre 5

Résultats

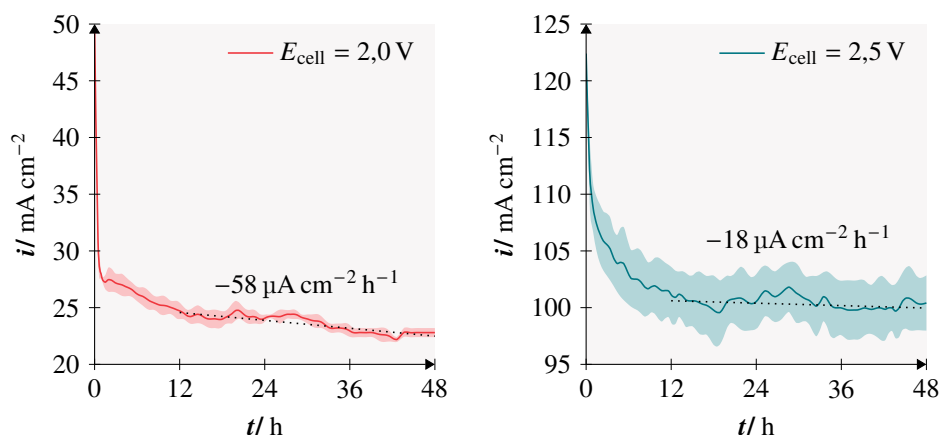
5.1 Observations directes

Les figures 5.7 et 5.8 présentent les courbes de polarisation déterminées pour trois configurations différentes de la cellule d'électrolyse, respectivement 30 et 60 min après son démarrage, pour un total de six expériences distinctes. La configuration de la cellule est indiquée par les marqueurs *(a)*, *(b)* et *(c)* qui conservent la même signification dans l'ensemble de ce chapitre :

- (a)* La cellule est assemblée avec une AEM et des électrodes neuves.
- (b)* La cellule a été démontée et réassemblée une première fois avec les mêmes composants, après plus de 48 h d'opération cumulée.
- (c)* La cellule a été démontée et réassemblée une seconde et dernière fois après plus de 96 h d'opération cumulée.

Avant toute chose, il convient de préciser que chaque courbe présentée résulte de la moyenne point par point de trois CV consécutives, soit un total de six balayages (trois en sens direct et trois en sens inverse). Ce choix est motivé par le recouvrement quasi complet des données issues des balayages successifs en témoin duquel chaque courbe est accompagnée d'un intervalle de confiance expérimental.

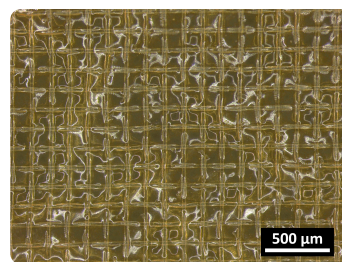
Les deux périodes de 48 h qui définissent les états *(a)*, *(b)* et *(c)* correspondent aux essais de stabilité dont les résultats sont illustrés en figure 5.1. L'examen de cette dernière révèle une détérioration progressive des performances de la cellule, caractérisée par une diminution de la puissance électrique au fil des heures. Or, ce comportement n'est absolument pas reflété par les figures 5.7 et 5.8, où les assemblages d'éléments à priori plus dégradés semblent paradoxalement plus performants, comme l'indique la mesure du courant à 2 V. Ceci suggère une influence prépondérante de l'assemblage de la cellule sur ses performances électrochimiques, éclipsant ainsi les effets des dégradations que l'on cherchait à isoler. En conséquence, on peut déjà invalider le critère de reproductibilité pour toutes les méthodes électrochimiques qui impliquent de comparer deux montages différents. En revanche, puisqu'elles présentent chacune des résultats enregistrés à 30 min d'intervalle pour les trois mêmes montages, les figures 5.7 et 5.8 sont représentatives des évolutions à court terme du système. Ainsi, les moindres performances des configurations *(a)*, *(b)* et *(c)* à la fin de ce laps de temps sont assimilables à la phase initiale de stabilisation observée en figure 5.1, marquée par une dégradation plus rapide de l'ordre du $\text{mA cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.



Stabilité à moyen terme de la cellule d'électrolyse à 2 V et 2,5 V. Les tendances affichées correspondent aux moyennes des enveloppes supérieures et inférieures des signaux bruts, obtenues par interpolation des extrema locaux. Électrolyte : KOH 1 mol L⁻¹, à 60 °C et à pression atmosphérique. La cellule a été démontée et réassemblée entre les deux séries de mesures. Méthode : CA.

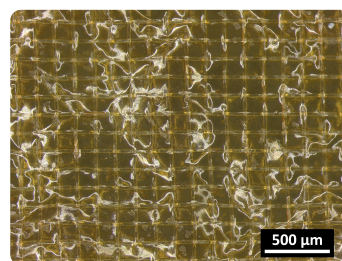
Fig. 5.1

En ce qui concerne les différents taux de dégradation identifiés, on ne peut tirer aucune conclusion sans engager le critère de reproductibilité que l'on vient précisément d'annuler. Toutefois, il est raisonnable de penser que les phénomènes de dégradation s'intensifient à mesure que la tension de cellule augmente. Pour cette raison, il est plausible que l'évolution du courant à 2 V représentée en figure 5.1 ne soit pas tant le reflet de mécanismes irréversibles que d'un allongement de la phase de stabilisation lorsque la cellule opère à bas courant, même au-delà des douze premières heures. En effet, cette phase correspond essentiellement à une accumulation de bulles à la surface des électrodes dont le débit de formation est directement proportionnel à l'intensité du courant. Cette interprétation résonne avec l'évolution du courant à 2 V entre les figures 5.7 et 5.8 où les montages initialement plus performants sont également ceux qui subissent les pertes relatives les plus importantes sur la même période. Bien sûr, l'hypothèse d'une infiltration de CO₂ ne doit pas être écartée mais tout porte à croire que ce phénomène impacte indifféremment chaque assemblage, quels que soient les paramètres opératoires. GATTO *et al.* (62) attribuent des pertes du même ordre de grandeur (1 mA cm⁻² h⁻¹) à l'adsorption de carbonates sur le catalyseur, non sans noter que ces pertes sont recouvrables et qu'elles n'impactent pas les CV subséquentes. Enfin, si les tendances générales peuvent être analysées qualitativement, il n'est pas possible de comparer quantitativement les valeurs issues des CA et des CV car les mesures ont été



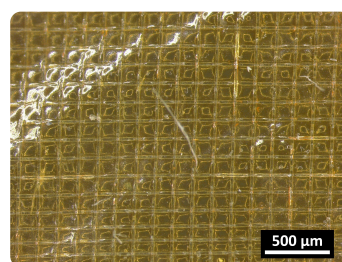
Micrographie optique de F75(7) avant les CV (b), face anode.

Fig. 5.2



Micrographie optique de F75(7) après les CV (c), face anode.

Fig. 5.3



Micrographie optique de F75(7) après les CV (c), face cathode.

Fig. 5.4

effectuées à l'aide d'instruments différents, présentant des sensibilités différentes, et dont les lectures n'ont jamais coïncidé même lorsque les conditions expérimentales étaient identiques.

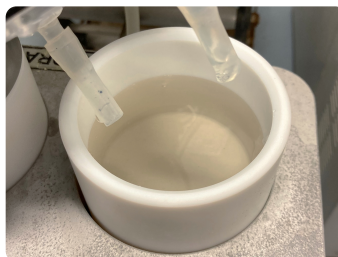


Fig. 5.5 Photographie du catholyte ($\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$) après les CV (*c*).

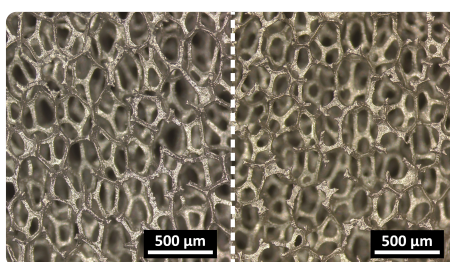
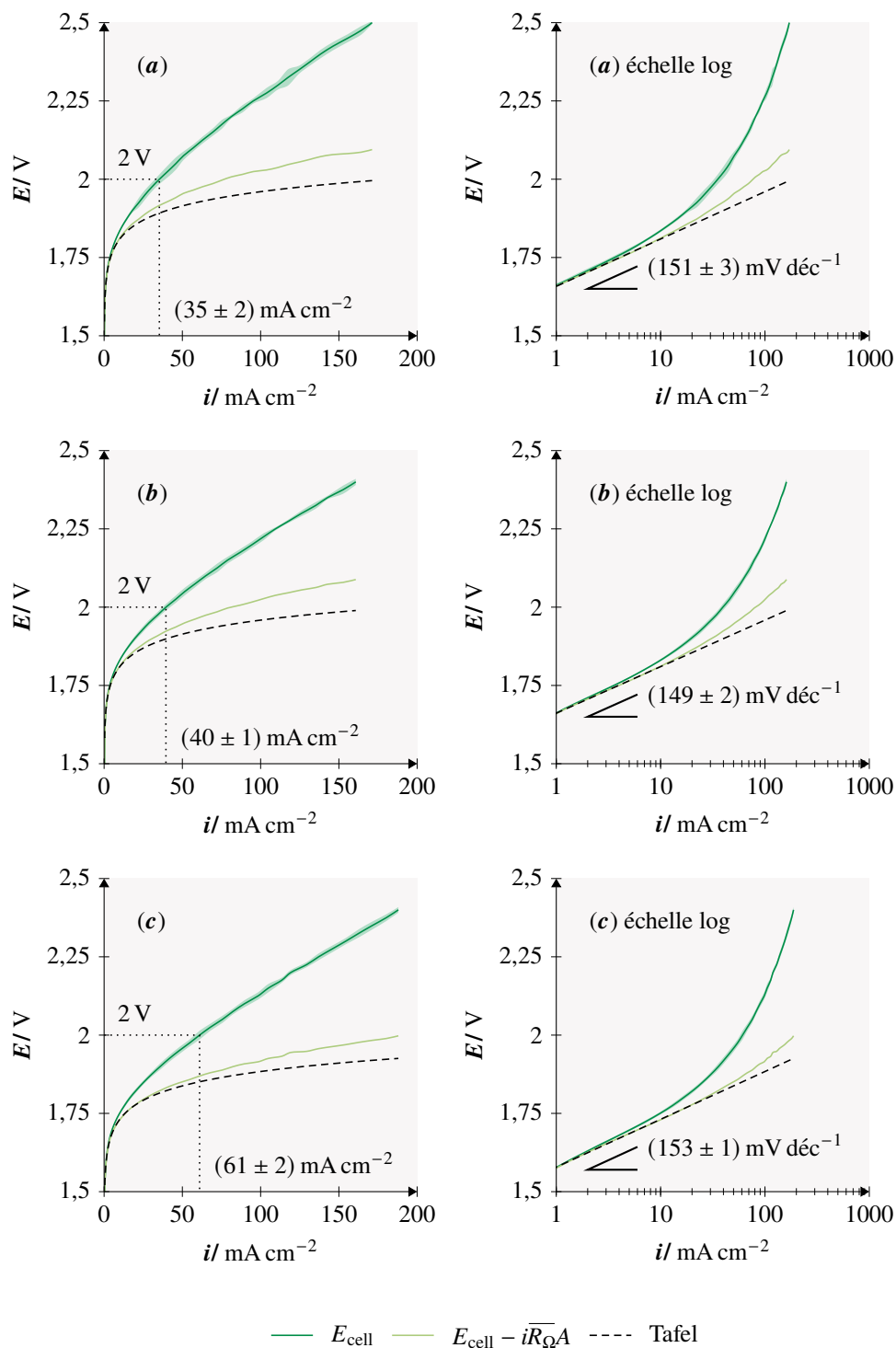


Fig. 5.6 Micrographies optiques comparant la mousse de nickel dans son état d'origine (à gauche) et la cathode usée par l'ensemble des tests électrochimiques menés sur la cellule d'électrolyse (à droite).

L'AEM a été inspectée par microscopie optique lors des deux occasions où elle a été extraite de la cellule, ainsi qu'à la fin des tests. La figure 5.2 a été enregistrée après les premières 48 h d'opération, juste avant que la cellule soit remontée en configuration (*b*). Les figures 5.3 et 5.4, quant à elles, présentent chacune une face de l'AEM à l'issue de l'ensemble des tests, soit après plus de 96 h d'utilisation *incluant* les CV marquées (*c*). L'apparence générale de la membrane a peu évolué, seul un léger trouble semble teinter le polymère chez l'échantillon le plus ancien. En revanche, on a noté la présence de débris filiformes non identifiés sur la surface de la membrane faisant face à la cathode après les dernières CV (figure 5.4). L'électrolyte qui était en contact avec la cathode présentait également une légère coloration jaune (figure 5.5). Ces deux observations suggèrent une contamination accidentelle du réservoir par l'huile du bain thermique lors du remontage de la cellule en configuration (*c*). La fiche de données de sécurité du produit en question spécifie qu'il s'agit d'un mélange dont le principal constituant est un tensioactif de type éther-glycol (96). Bien qu'aucune interaction avec KOH ne soit documentée, il a été observé que l'ajout d'électrolyte à la composition de l'huile initialement incolore et homogène induisait une coloration jaunâtre et la formation de précipités d'apparence semblable à ceux visibles en figure 5.4.

En outre, l'examen des électrodes n'a relevé la présence d'aucun dépôt comparable. Cependant, comme l'illustre la figure 5.6, elles ont perdu de leur patine et acquis un éclat mielleux au cours de leur utilisation. En l'occurrence, c'est la cathode qui est représentée mais l'anode présentait un aspect strictement identique. Notez que cette apparence avait déjà été observée avant les derniers tests durant lesquels la contamination a été établie.



Courbes de polarisation enregistrées 30 min après le démarrage de la cellule d'électrolyse, moyennes de six balayages, avec bande d'incertitude à deux écarts-types. Électrolyte : $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, à 60°C et à pression atmosphérique. Les graphes comparent trois assemblages réutilisant les mêmes composants : (a) neufs, (b) après 48 h et (c) 96 h d'opération cumulée. Méthode : CV.

Fig. 5.7

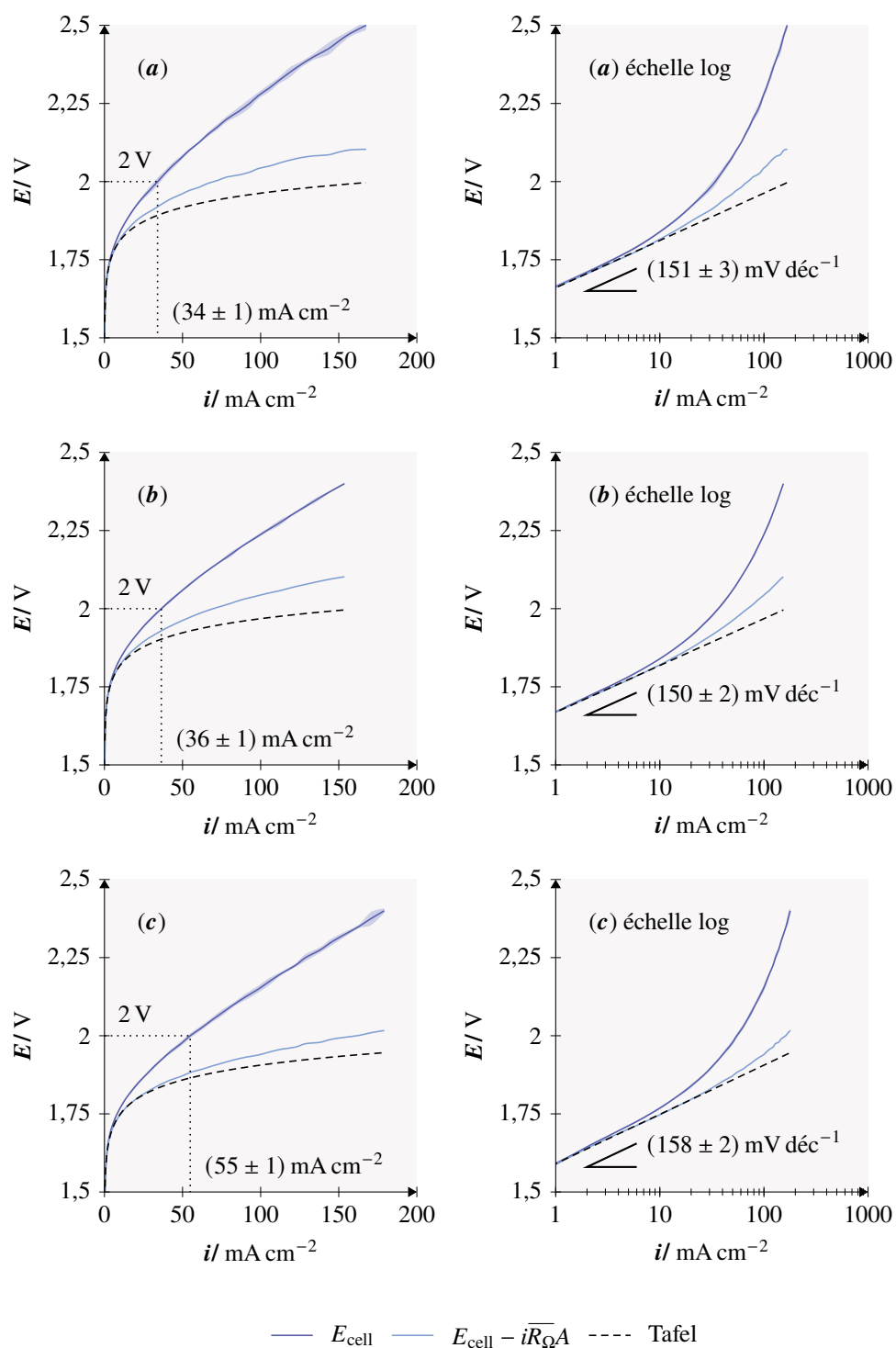


Fig. 5.8 Courbes de polarisation enregistrées 60 min après le démarrage de la cellule d'électrolyse, moyennes de six balayages, avec bande d'incertitude à deux écarts-types. Électrolyte : KOH 1 mol L^{-1} , à 60°C et à pression atmosphérique. Les graphes comparent trois assemblages réutilisant les mêmes composants : (a) neufs, (b) après 48 h et (c) 96 h d'opération cumulée. Méthode : CV.

5.2 Analyse de Tafel

En l'absence de données caractérisant la composition des gaz d'échappement, seule l'analyse de Tafel peut servir d'indication au bon déroulement de la réaction. Celle-ci repose sur l'équation de Butler-Volmer qui est circonscrite à une hypothèse : les mécanismes de diffusion sont négligés. Le cas échéant, cette équation dicte la relation qui lie le courant I aux surtensions η_k dues à l'énergie d'activation d'une *demi*-réaction :

$$I = I_0 \left[\underbrace{\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta_k}{RT}\right)}_{\text{RED} \longrightarrow \text{OX} + ne^-} - \underbrace{\exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta_k}{RT}\right)}_{\dots \longrightarrow \text{RED}} \right], \quad \text{Éq. 5.1}$$

où

- I_0 = courant d'échange ;
- α_a = coefficient de transfert de charge anodique ;
- α_c = coefficient de transfert de charge cathodique ;
- F = constante de Faraday ;
- R = constante des gaz parfaits ;
- T = température absolue.

L'équation 5.1 peut être linéarisée dans un premier cas limite pour $\eta_k \rightarrow 0$ en développant la série de Taylor de la fonction exponentielle :

$$\eta_k = \frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_c)nF} \frac{I}{I_0} = IR_{tc},$$

où la résistance R_{tc} « de transfert de charge » est définie par analogie avec la loi d'Ohm et dont l'impédance a été modélisée en figure 5.9. Deuxièmement, lorsque $\eta_k \gg 0$, on peut négliger la contribution cathodique dans l'équation 5.1 et révéler l'équation de Tafel pour une réaction anodique :

$$\eta_k = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \frac{I}{I_0} = b_a \log \frac{I}{I_0}. \quad \text{Éq. 5.2}$$

De la même manière, une réaction cathodique est associée à une « pente de Tafel » $-b_c$ en volts par décade lorsque $\eta_k \ll 0$. Ainsi, sur une échelle logarithmique, les surtensions d'activation d'un *couple* d'électrodes se manifestent par une droite de pente $(b_a^+ + b_c^-)$. À partir de l'équation 5.2, la définition de R_{tc} peut également être généralisée à une réaction complète sur l'ensemble du domaine :

$$R_{tc} = \frac{d\eta_k^\pm}{dI} = \frac{(b_a^+ + b_c^-)}{I \cdot \ln 10}, \quad \text{Éq. 5.3}$$

de sorte qu'elle est redondante avec la pente de Tafel tant que l'hypothèse de départ reste valide. Dès lors que les effets de diffusion ne sont plus négligeables, la résistance à basse fréquence de l'EIS ne reflète plus fidèlement le régime de Tafel. Cependant, conformément à l'approche de VINCENT *et al.* (97), il a été décidé dans ce travail d'incorporer le transfert de matière à la résistance de transfert de charge étant entendu que le circuit équivalent modélise correctement les résultats de la figure 5.9. La résistance ohmique, quant à elle, est symbolisée par R_Ω .

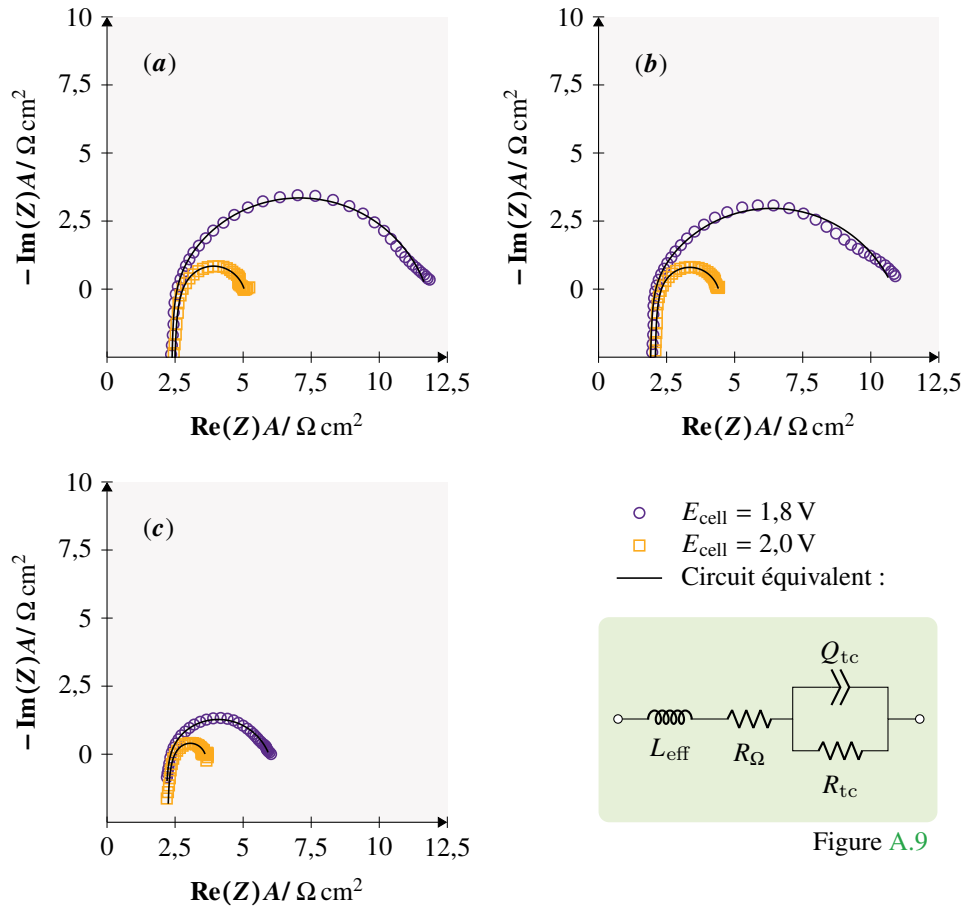


Fig. 5.9 Spectres d'impédance de la cellule d'électrolyse à 1,8 V et 2 V. Électrolyte : KOH 1 mol L⁻¹, à 60 °C et à pression atmosphérique. Les graphes comparent trois assemblages réutilisant les mêmes composants : (a) neufs, (b) après 48 h et (c) 96 h d'opération cumulée. Méthode : PEIS.

La figure 5.9 présente les spectres d'impédance des configurations (a), (b) et (c) mesurés à 1,8 V et 2 V. Les résistances correspondantes, obtenues par ajustement paramétrique du circuit équivalent, sont rapportées en table 5.1. Ces valeurs renforcent l'argument qui a été avancé contre la reproductibilité du montage en ce que la variabilité de la résistance ohmique d'une configuration à l'autre semble surtout résulter de mauvais contacts électriques, plus que d'une éventuelle dégradation de l'AEM. En revanche, si les variations entre les valeurs à 1,8 V et 2 V sont attendues d'un système triphasique où la surface d'échange des ions OH⁻ est d'autant moins grande que la concentration des bulles est élevée, il faut reconnaître une faille dans le protocole de la figure 4.2. En effet, on a montré précédemment que les 30 min qui se sont écoulées entre ces deux mesures accusent une détérioration significative des performances de la cellule. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'extrapoler la dépendance de la résistance ohmique vis-à-vis du courant sans tenir compte d'un facteur temporel. Dès lors, étant donné que l'analyse de Tafel est déjà limitée aux densités de courant les plus basses, où les surtensions ohmiques sont encore petites, il est plus simple d'approximer les résistances ohmiques de chaque assemblage aux moyennes $\bar{R}_\Omega$ des valeurs déterminées à 1,8 V et 2 V. La résistance de transfert de charge évolue quant à elle conformément à l'équation 5.3 et diminue simplement du fait de l'augmentation du courant 1. à plus haute tension et 2. en configuration (c).

Résistances de la cellule d'électrolyse à 1,8 V et 2 V. Électrolyte : KOH 1 mol L⁻¹, à 60 °C et à pression atmosphérique. Les données comparent trois assemblages réutilisant les mêmes composants : (a) neufs, (b) après 48 h et (c) 96 h d'opération cumulée. Méthode : PEIS. **Tab. 5.1**

	$R_{\Omega}A / \Omega \text{ cm}^2$		$R_{tc}A / \Omega \text{ cm}^2$	
	$E_{\text{cell}} = 1,8 \text{ V}$	$E_{\text{cell}} = 2,0 \text{ V}$	$E_{\text{cell}} = 1,8 \text{ V}$	$E_{\text{cell}} = 2,0 \text{ V}$
(a)	$2,32 \pm 0,02$	$2,42 \pm 0,03$	$9,42 \pm 0,03$	$2,62 \pm 0,03$
(b)	$1,84 \pm 0,03$	$2,04 \pm 0,02$	$9,00 \pm 0,05$	$2,37 \pm 0,02$
(c)	$2,10 \pm 0,01$	$2,18 \pm 0,03$	$3,84 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,03$

Les graphiques intitulés « échelle log » des figures 5.7 et 5.8 offrent une visualisation directe de l'analyse de Tafel. Celle-ci consiste à soustraire à chaque courbe de polarisation les surtensions ohmiques $i\overline{R}_{\Omega}A$ de la configuration correspondante, puis à en régresser la pente de Tafel dans le domaine linéaire à bas courant. Les figures présentent ainsi les pentes de Tafel des configurations (a), (b) et (c) de la cellule d'électrolyse, respectivement 30 et 60 min après son démarrage.

À l'exception de la configuration (c), le système réactionnel se montre globalement stable et reproductible, avec une pente de Tafel de l'ordre de 150 mV déc⁻¹. Dans le cas de la configuration (c) cependant, cette valeur augmente sensiblement entre les figures 5.7 et 5.8. Il est raisonnable d'envisager que la dégradation du catholyte observée en figure 5.5 ait altéré la chimie de surface de la HER, voire engendré des réactions parasites impliquant des transferts de charge avec la cathode. On parlerait alors de pertes « faradiques ». Ce phénomène expliquerait plus généralement pourquoi la configuration (c) semble plus performante : une fraction du courant ne participerait pas en réalité à l'électrolyse de l'eau.

Cela dit, l'analyse de Tafel à elle seule ne permet tout au plus que d'écarter certaines hypothèses (34, 98). Dans le cas présent, au-delà de ses limites intrinsèques, elle ne permet pas de distinguer les contributions respectives de la HER et de l'OER. Néanmoins, il est communément admis que la HER donne lieu à des pentes caractéristiques de 30, 40 ou 120 mV déc⁻¹ (34), cette dernière étant la plus facile à justifier en milieu basique (99). L'OER, pour sa part, est un mécanisme plus complexe pour lequel des pentes de 20, 30, 40, 60 et 120 mV déc⁻¹ sont possibles (34). Il est donc tout à fait envisageable qu'une pente globale de 150 mV déc⁻¹ ne traduise aucune anomalie particulière mais ces résultats demeurent difficiles à interpréter sans analyse complémentaire.

5.3 Caractérisation *ex situ*

La figure 5.12 présente les spectres d'impédance de l'échantillon F75(4), échantillon vierge qui fait office de référence pour cette expérience. Les valeurs de la résistance ohmique et de la conductivité correspondantes sont compilées en table 5.2, la conductivité ayant été calculée sur base de l'épaisseur nominale de l'AEM (75 μm, 88). Ces valeurs semblent à première vue concorder avec les tendances de la table 5.1 quant à la relation qui semble lier la résistance ohmique au courant.

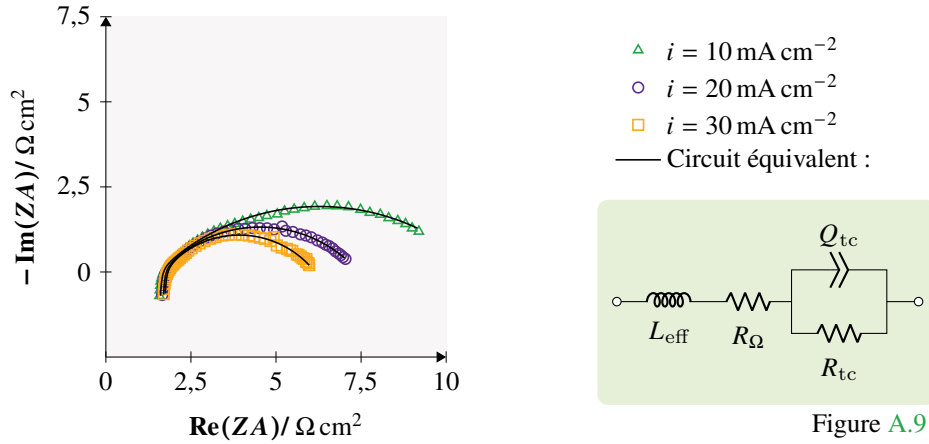


Fig. 5.12 Spectres d'impédance de la cellule analytique *ex situ* à 10 mA cm^{-2} , 20 mA cm^{-2} et 30 mA cm^{-2} . Échantillon : F75(4), membrane neuve pour référence. Électrolyte : KOH 1 mol L^{-1} , à 25°C et à pression atmosphérique. Méthode : GEIS.

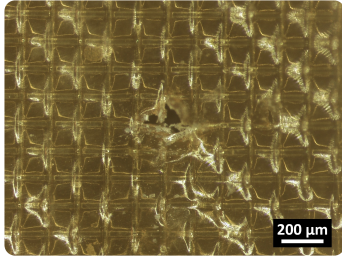


Fig. 5.10 Micrographie optique de F75(4) après caractérisation EIS *ex situ*.

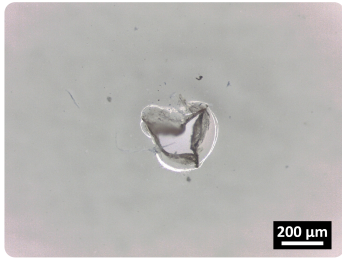


Fig. 5.11 Micrographie optique de P60(1) après caractérisation EIS *ex situ*.

Cependant, il n'est pas possible d'extrapoler ces données au comportement de la cellule d'électrolyse. L'objectif de cette étude était de détecter les dégradations électrochimiques de l'AEM pour identifier leur caractère permanent ou non, comme évoqué dans l'analyse de la figure 5.1. Toutefois, comme l'illustre la figure 5.10, le montage analytique a été fatal à l'AEM. C'est pour cette raison, que l'échantillon F75(7) n'a pas été testé lors des occasions où la cellule a été démontée. L'autre conséquence de cette observation est l'invalidité des résultats de la table 5.2. En effet, il est possible que le trou dans la membrane ait permis le passage du courant par convection et diffusion ionique plutôt que par le biais des groupes fonctionnels de l'AEM. Par ailleurs, cette technique a été adaptée du travail de PELASSY (76) qui l'appliquait à des diaphragmes bien plus épais ($500 \mu\text{m}$, 100) et, par conséquent, plus robustes. Enfin, la tentative de caractérisation de l'échantillon P60(1) a dû être avortée car le trou dans la membrane (figure 5.11) a cette fois causé un court-circuit.

Tab. 5.2 Résistance et conductivité de la cellule analytique *ex situ* à 10 mA cm^{-2} , 20 mA cm^{-2} et 30 mA cm^{-2} . Échantillon : F75(4), membrane neuve pour référence. Électrolyte : KOH 1 mol L^{-1} , à 25°C et à pression atmosphérique. Méthode : GEIS.

i	$R_{\Omega A} / \Omega \text{ cm}^2$	$\sigma_{\Omega} / \text{mS cm}^{-1}$
10 mA cm^{-2}	$1,52 \pm 0,01$	$4,92 \pm 0,03$
20 mA cm^{-2}	$1,63 \pm 0,01$	$4,61 \pm 0,02$
30 mA cm^{-2}	$1,69 \pm 0,01$	$4,44 \pm 0,02$

Dernièrement, la table 5.3 rapporte les IEC déterminées pour une série d'échantillons, dont F75(7) à l'issue des tests électrochimiques réalisés avec la configuration (c) de la cellule d'électrolyse. Malheureusement, ces résultats tendent à remettre en question la fiabilité de la méthode acide-base. Plusieurs hypothèses sont à considérer. D'une part, l'IEC de la membrane pourrait présenter une forte variabilité spatiale, ce qui expliquerait les écarts constatés entre les IEC des échantillons F75(3) à F75(6), bien qu'ils proviennent tous du même extrudat. D'autre part, l'état de siccité de l'AEM au moment de l'analyse pourrait également expliquer des variations significatives. En effet, si la membrane n'a pas été correctement rincée et séchée, une quantité non négligeable d'ions OH^- peut avoir été emportée dans le milieu réactionnel avec la solution emprisonnée dans les pores de la membrane. Cette dernière hypothèse pourrait également expliquer les différences observées entre l'IEC de l'échantillon F75(6) avant et après son utilisation en électrolyse. Il est possible que des dégradations chimiques aient modifié la porosité de la membrane, sans quoi la valeur obtenue après électrolyse doit être aberrante. Enfin, le risque de contamination par le CO_2 remet en cause à la fois la juste concentration de la solution titrante et taux de substitutions des groupes fonctionnels de l'AEM par OH^- . Pour toutes ces raisons, bien que les IEC mesurées pour les échantillons F75(1) et F75(2) apparaissent cohérentes, il est impossible de conclure avec certitude que l'IEC de l'échantillon F75(7) n'a pas souffert de détérioration sur base de cette méthode.

IEC de différents échantillons d'AEM sous forme OH^- . Méthode : titrage acide-base.

Tab. 5.3

Nom	IEC/ mmol g^{-1}	Commentaires
Mesures de référence		
P40(1)	$1,77 \pm 0,05$	PiperION 40 μm neuve
P60(1)	$1,91 \pm 0,04$	PiperION 60 μm neuve
F75(3)	$1,08 \pm 0,04$	FAA-3-PK-75 neuve
F75(4)	$1,14 \pm 0,04$	Idem
F75(5)	$0,95 \pm 0,07$	Idem
F75(6)	$1,24 \pm 0,01$	Idem, avant utilisation en électrolyse
Mesures en condition		
F75(1)	$0,48 \pm 0,05$	Dégradation thermique : 24 h dans de l'eau désionisée à 95 °C. Zones visuellement désactivées.
F75(2)	$0,17 \pm 0,08$	Idem
F75(6)	$1,73 \pm 0,01$	Utilisation en électrolyse : électrodes en treillis de nickel. Membrane percée.
F75(7)	$1,33 \pm 0,01$	Utilisation en électrolyse : électrodes en mousse de nickel. Aucun signe de dégradation manifeste.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Au terme de cette étude, il est possible d'affirmer que la réalisation d'une cellule d'électrolyse de l'eau à AEM à partir de matériaux commercialement disponibles est fonctionnelle au laboratoire. Les tests expérimentaux réalisés sur le montage inspiré du travail de TOLLET (18) ont permis de confirmer que les caractéristiques électrochimiques fondamentales de la cellule sont cohérentes avec celles de la technologie. Cependant, les performances enregistrées restent sensiblement inférieures à l'état de l'art pour des échelles comparables.

Le premier défi mis en évidence par ce travail est la non-reproductibilité des mesures électrochimiques. Les variations entre assemblages successifs remettent en question le protocole actuel et soulignent l'importance d'évoluer vers des MEA de qualité, condition indispensable pour rattraper l'état de l'art en termes de performances. Le CRM Group, habitué des procédés d'activation électrochimique et du développement d'électrocatalyseurs, dispose des compétences nécessaires pour franchir ce cap.

Ensuite, les méthodes de caractérisation électrochimiques actuellement mises en œuvre doivent être raffinées. Un séquençage pertinent de ces différentes méthodes permettrait d'assurer la stabilité du système et la représentativité des phénomènes que l'on cherche à étudier. Le passage à des techniques galvanostatiques telles que la CV à courant contrôlé, la CP et la GEIS constituerait également une amélioration significative. Ces techniques faciliteraient l'interprétation des courbes de Tafel et permettraient de suivre à courant constant les variations de la résistance de transfert de charge comme indicateur supplémentaire de l'activité catalytique. L'ajout d'une troisième électrode dans la cellule permettrait en outre de déconvoluer les surtensions de l'OER et de la HER, rendant possible l'estimation de la surface électrochimique active (ECSA, de l'anglais *electrochemical surface area*), un paramètre clé dans l'analyse des performances des électrocatalyseurs.

Cette dernière perspective rejoint un axe de développement stratégique pour le CRM Group : tirer parti de ses compétences en électrodéposition. Par exemple, la publication de POIMENIDIS *et al.* (101) sur l'activation électrochimique des mousses de nickel pour la HER constitue un référentiel pertinent pour valider des approches similaires avec les AEM. Les techniques d'électrodéposition appliquées à l'électrode, ou des techniques de déposition par voie humide ou plasma à même la membrane pourraient permettre de former des interfaces actives intimes, réduisant les pertes

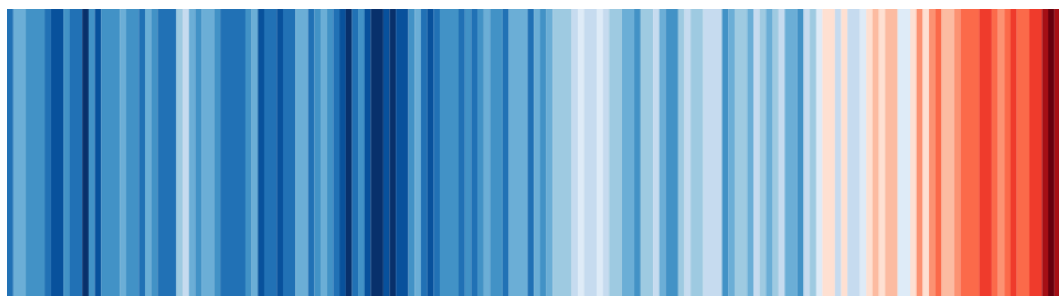
de contact, augmentant la surface spécifique et améliorant la durabilité mécanique du montage. En effet, les efforts qui sont faits pour transposer un savoir-faire déjà maintes fois validées avec la technologie des PEM aux AEM se montrent de plus en plus prometteurs.

Dans une optique plus instrumentale, la création d'un pilote avec une gestion automatisée des paramètres opératoires est vivement recommandée. Le contrôle en ligne des débits d'électrolyte à l'anode et à la cathode, de la température, de la pression et l'isolation étanche au CO_2 permettraient d'améliorer la reproductibilité et de supprimer les perturbations liées aux conditions extérieures. Une telle cellule constituerait une référence viable pour le futur du laboratoire.

À l'heure actuelle, la priorité du CRM Group ne devrait pas être d'améliorer les méthodes de caractérisation des membranes en tant que telles. La chimie des membranes est en cours de recherche et les produits disponibles aujourd'hui peuvent très bien disparaître du marché demain. Sans oublier que le laboratoire ne possède pas les outils nécessaires en matière de chimie organique. Dans ce contexte, il est judicieux de concentrer ses efforts sur la constitution d'une cellule d'électrolyse robuste sur laquelle des mesures qualitatives (pureté, efficacité, ECSA, *etc.*) peuvent être menées comparativement. Néanmoins, certaines méthodes physico-chimiques comme la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique ou la spectroscopie photoélectronique X restent des voies inexplorées pour la caractérisation des dégradations à un niveau plus fondamental.

D'un point de vue plus large, il est nécessaire de replacer cette recherche dans le contexte de la transition énergétique. L'urgence climatique, que rappellent les « bandes de réchauffement » illustrées en figure 6.1, suppose des investissements majeurs à venir dans les technologies bas-carbone. L'hydrogène vert est un concept incontournable pour décarboner des secteurs difficiles à électrifier, et l'électrolyse avec AEM pourrait y jouer un rôle au premier plan.

Le présent travail constitue la première étape de l'investigation de cette technologie au CRM Group. Il a permis de poser les bases d'une cellule fonctionnelle, d'identifier les verrous techniques actuels et de dégager des pistes d'amélioration ciblées. Les efforts futurs devront se concentrer sur l'élaboration d'un MEA efficace et sur l'optimisation électrochimique des électrodes. Ces avancées permettront de rapprocher les performances du prototype de celles rapportées dans la littérature et d'incorporer durablement le CRM Group dans le paysage de l'électrolyse avec AEM.



Bandes de réchauffement (102). La progression des bandes du bleu au rouge représente l'accroissement annuel de la température moyenne globale entre 1850 (à gauche) et 2018 (à droite). Leur but est de mettre en lumière l'accélération du procédé de réchauffement climatique.

Fig. 6.1

Annexe A

Support théorique

A.1 Rendement énergétique

L'électrolyse de l'eau est une réaction endothermique dont la variation d'enthalpie $\Delta_r H > 0$ par convention. En condition standard, $\Delta_r H = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$ si l'eau est à l'état liquide et 242 kJ mol^{-1} si elle est à l'état de vapeur (15). La combustion de l'hydrogène étant la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau, symbolisée par l'équation 2.1, ces mêmes valeurs définissent respectivement son pouvoir calorifique supérieur (HHV, de l'anglais *higher heating value*) et son pouvoir calorifique inférieur (LHV, de l'anglais *lower heating value*). Préférer l'usage de l'un ou l'autre relève d'une décision arbitraire. Par la suite, on ne va raisonner qu'en termes de HHV, bien que de nombreux auteurs préfèrent parler « d'efficacité LHV » (103). C'est d'ailleurs bien la HHV de l'hydrogène que l'on retrouve en table 1.1.

Intuitivement, l'efficacité d'une cellule d'électrolyse doit comparer l'énergie récupérée sous forme d'hydrogène en aval du réacteur à l'énergie qui a été fournie à ce dernier :

$$\text{Éq. A.1} \quad \varepsilon_{\text{cell}}^{(1)} = \frac{\dot{n}(\text{H}_2) \cdot \Delta_r H}{P_{\text{tot}}}.$$

Dans cette équation, on a introduit les symboles $\varepsilon_{\text{cell}}$ du rendement énergétique de la cellule, $\dot{n}$ du débit molaire et P_{tot} de la puissance totale consommée par la cellule. On dit bien la puissance *totale* par opposition à la puissance électrique qui n'en est qu'une composante, comme s'affairent à l'expliquer LAMY et MILLET (104). En théorie, l'énergie échangée lors de la réaction est répartie de sorte à satisfaire les besoins de deux compartiments, l'un électrochimique et l'autre calorifique :

$$\text{Éq. A.2} \quad \Delta_r H(T, p) = \underbrace{\Delta_r G(T, p)}_{\text{énergie électrique}} + \underbrace{T \Delta_r S(T, p)}_{\text{chaleur}}$$

qui, dans ce cas précis, sont tous deux positifs. Seul ce premier compartiment est du ressort du générateur électrique et il devra toujours y avoir un transfert thermique supplémentaire entre le réacteur et son environnement pour compléter le bilan. Autrement dit, en omettant cette contribution, on s'expose à la possibilité de voir se réaliser $\varepsilon_{\text{cell}} > 1$ selon la définition de l'équation A.1, ce qui est un non-sens.

Sur ce, on peut définir une tension E_{tn} dite *thermoneutre* à laquelle l'excédant électrique compense exactement la chaleur absorbée par le réacteur et que l'on oppose à $E_{\text{rév}}$, la tension de cellule observée en conditions réversibles :

$$E_{\text{tn}} = \frac{\Delta_r H}{2F} \quad \text{et} \quad E_{\text{rév}} = \frac{\Delta_r G}{2F}. \quad \text{Éq. A.3}$$

Ici, le nombre $2F$ correspond à la charge nécessaire à une mole de réaction au cours de laquelle deux moles d'électrons auront été échangées, chacune portant une charge égale à la constante de Faraday $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ (105). Il réduit ainsi l'énergie à une différence de potentiel exprimée en volts. La figure A.1 illustre la dépendance en température de ces nouvelles tensions de référence. Similairement, le nombre $2F$ lie l'intensité du courant I à l'avancement de la réaction de sorte que :

$$\dot{n}(\text{H}_2) = \frac{I}{2F} \quad \text{Éq. A.4}$$

dans l'hypothèse où les pertes de matière sont négligeables, auquel cas on peut considérer que, pour chaque mole d'électron échangée, une demi-mole d'hydrogène est collectée en sortie de réacteur.

Ensuite, on sait que le calcul de la puissance dans un circuit électrique est trivial et ne nécessite plus que de connaître la tension pour être entièrement déterminé. La chaleur, bien qu'elle ne soit jamais détectable comme tel, peut malgré tout être assimilée à une tension par une combinaison des équations A.2 et A.3. Dès lors, si E_{cell} est la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule, on a :

$$P_{\text{tot}} = \left(E_{\text{cell}} + \frac{T\Delta_r S}{2F} \right) I = (E_{\text{cell}} + E_{\text{tn}} - E_{\text{rév}}) I$$

et, finalement,

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{(1)} = \frac{E_{\text{tn}}}{E_{\text{cell}} + E_{\text{tn}} - E_{\text{rév}}}. \quad \text{Éq. A.5}$$

Alternativement, si on néglige la contribution calorifique devant l'énergie électrique à pourvoir, on peut approximer ce même rendement en ne considérant plus que cette dernière à la fois au numérateur et au dénominateur :

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{(2)} = \frac{E_{\text{rév}}}{E_{\text{cell}}}. \quad \text{Éq. A.6}$$

Notez que LAMY et MILLET (104) dénomment cette définition comme celle de « l'efficacité faradique ». Cette locution est généralement réservée dans la littérature scientifique aux pertes liées aux réactions secondaires indésirables. Selon ces termes, on a supposé que l'efficacité faradique était unitaire pour écrire l'équation A.4. La figure A.2 est une illustration de l'équivalence de ces deux dernières équations. Il découle de l'analyse de cette figure que cette définition plus simple est aussi plus pessimiste.

Enfin, il est utile de remarquer que la simplification de I dans l'équation A.5 sous-entend deux choses : 1. la relation qui lie le rendement et la tension est univoque et 2. les conditions réversibles, où I tend vers 0, sont un cas limite. D'autre part, la décroissance monotone du rendement indique qu'il n'existe pas de point de

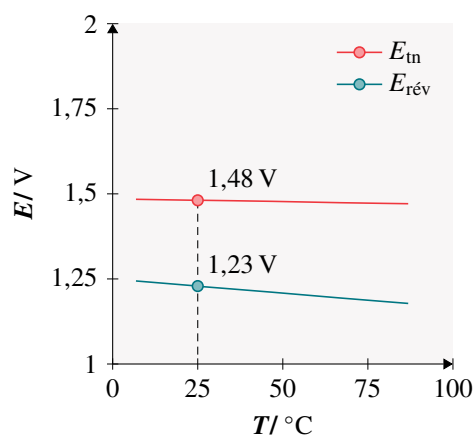


Fig. A.1 Tensions de références de la réaction 2.1 en fonction de la température à 1 bar et valeurs à 25 °C (106).

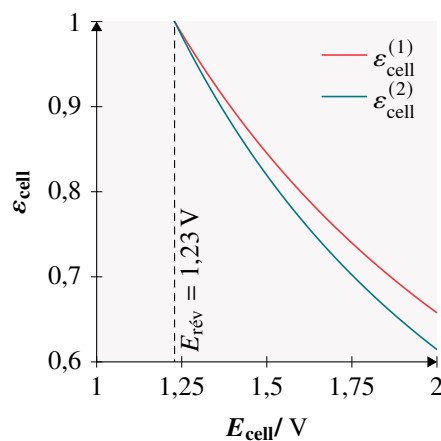


Fig. A.2 Comparaison des relations A.5-A.6 entre le taux de rendement et la tension de cellule à 1 bar et 25 °C.

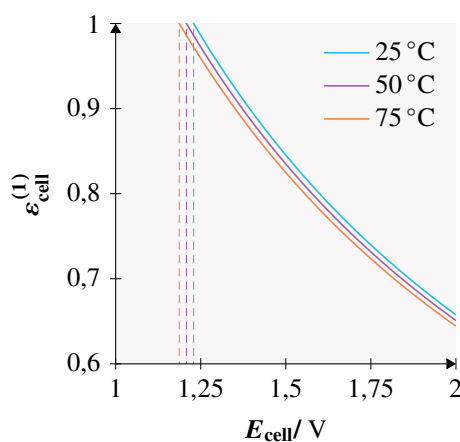


Fig. A.3 Évolution de la relation entre le taux de rendement et la tension de cellule avec la température à 1 bar.

fonctionnement optimal comme en présentent les piles à combustible (39, 43). En conséquence, les performances énergétiques d'une cellule d'électrolyse sont rapportées dans la littérature par un couple [courant ; tension] arbitraire. C'est sur base de ce couple que l'on compare deux cellules d'électrolyse puisque l'on sait que, quelle que soit la puissance qui lui soit fournie, une cellule n'en récupérera jamais qu'un pourcentage fixé par sa tension de coupure et les conditions thermodynamiques (figure A.3). Par exemple, le rendement énergétique d'une cellule travaillant à 2 V en condition standard est d'environ 66 %. Notez que, du point de vue de l'industriel, de l'eau non consommée par la réaction ainsi que l'énergie investie pour sa circulation, la régulation de la température ou encore la compression et la purification des gaz sont tout autant de facteurs qui dégradent le rendement de l'électrolyse de l'eau en tant que technologie et qui doivent figurer dans son analyse financière.

A.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

A.2.1 Définition et applications

À courant continu (DC, de l'anglais *direct current*), la mesure de la résistance des éléments constitutifs d'un circuit permet de décrire l'ensemble des transformations de l'énergie via la loi d'Ohm, exprimée simplement par la relation $E = IR$ pour la tension E , le courant I et la résistance R . Cependant, à courant alternatif (AC, de l'anglais *alternating current*), l'énergie est non seulement dissipée par résistivité mais elle est aussi temporairement entreposée par des effets capacitif et inductif sous la forme de champs électromagnétiques. Ces phénomènes nécessitent une extension de la notion de résistance à celle de l'impédance, notée Z , par l'introduction d'une partie imaginaire X , la réactance :

$$Z \in \mathbb{C}, \quad Z = R + jX.$$

Dans cette équation, et comme ce sera toujours le cas dorénavant, l'unité imaginaire est représentée par la lettre j : $j^2 = -1$, la lettre i étant déjà employée dans ce travail pour représenter la densité de courant.

L'intérêt de travailler dans l'ensemble des complexes est qu'il est facile d'y faire une représentation analytique des signaux sinusoïdaux, ceci en vertu de la formule d'Euler. Par exemple, on peut définir une tension alternative $E(t)$ caractérisée par son amplitude $|E|$, sa phase $\angle E$ et une pulsation ω :

$$E(t) = |E| \cos(\omega t + \angle E) = \operatorname{Re} \{ |E| e^{j(\omega t + \angle E)} \} = \operatorname{Re} \{ |E| e^{j\angle E} \cdot e^{j\omega t} \}$$

où la réécriture sous la forme d'un nombre complexe a permis la mise en évidence d'un *phaseur* indépendant de t en la nature de $|E| e^{j\angle E}$. À partir de cette observation, on peut développer que toute opération linéaire appliquée à ce phaseur résultera en un nouveau nombre complexe dont la correspondance avec la réalité observable sera toujours transmise à travers sa partie réelle. En ce, il sera possible de décrire une onde de pulsation ω comme une combinaison linéaire de deux sinusoïdes de même pulsation en interprétant à la fois les déphasages liés à la réactance du système et les

variations d'amplitude. Soit ces deux sinusoïdes $E(t)$ et le courant alternatif $I(t)$ correspondant, la loi d'Ohm devient simplement :

$$|E|e^{j\angle E} = |I|e^{j\angle I} \cdot Z \quad \Leftrightarrow \quad Z = \frac{|E|}{|I|} \cdot e^{j(\angle E - \angle I)}.$$

En outre, la valeur de Z est connue pour des composants électroniques de référence. Puisque c'était notre point de départ, on sait que l'impédance d'une résistance pure est telle que $Z_R = R$ et que sa réactance est nulle. En revanche, les impédances d'un solénoïde (bobine d'induction) ou d'un condensateur ne possèdent pas de parties réelles puisqu'ils représentent respectivement un court-circuit et un circuit ouvert. Leurs effets ne se font donc ressentir, en circuit AC, que sur l'amplitude et la phase du signal, ce qui est illustré en figure A.4 pour des signaux types $E(t)$ et $I(t)$. Sans plus détailler, on peut montrer que l'impédance de ces éléments est proportionnelle en amplitude à la pulsation du signal ainsi qu'à leur inductance L et leur capacité C , tandis que leur déphasage est indépendant de tout paramètre :

$$Z_L(\omega) = j\omega L = \omega L \cdot e^{j\pi/2} \quad \text{et} \quad Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{\omega C} \cdot e^{-j\pi/2}.$$

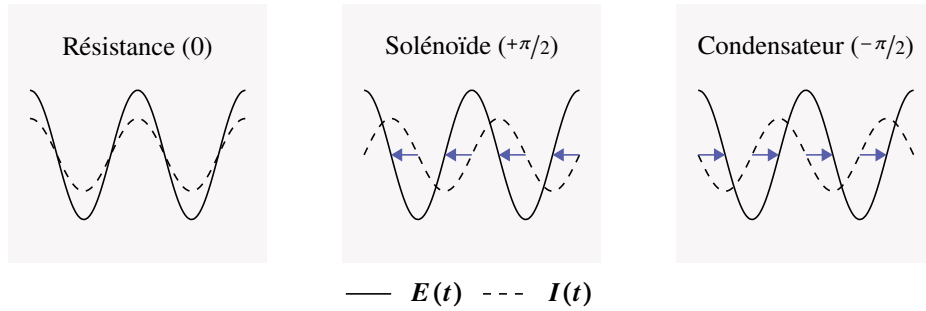
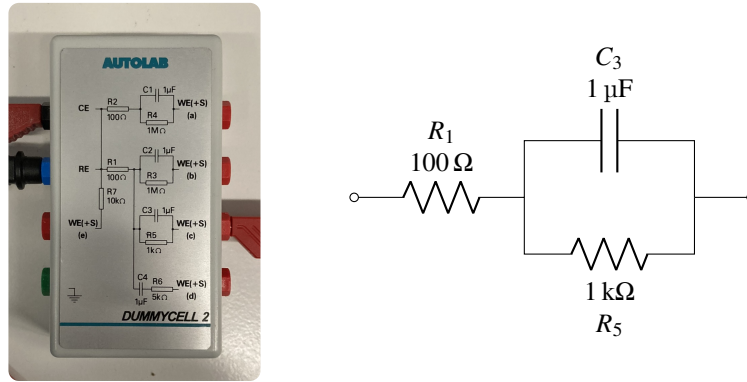


Fig. A.4 Déphasages entre la tension et le courant d'un circuit AC présentant une résistance, un solénoïde ou un condensateur avec leurs valeurs en radians. Les variations d'amplitude sont non caractéristiques.

Au cours d'une EIS, ou spectroscopie d'impédance électrochimique, on mesure Z à travers une gamme de fréquences f : $\omega = 2\pi f$. L'analyse du spectre ainsi produit permet finalement de réaliser une régression des différents paramètres R , L et C du circuit observé. À titre d'exemple, on peut déterminer le spectre EIS d'une *dummy cell*, boîtier de référence que l'on utilisera pour diagnostiquer un montage défaillant. Comme on peut le voir en figure A.5, la *dummy cell* simule un circuit dont on connaît la composition. On peut dès lors déterminer une formule théorique de son impédance en alliant ce que l'on sait déjà de Z_R et $Z_C(\omega)$, les impédances respectives d'une résistance et d'un condensateur. Le modèle mathématique est alors complété par application des lois de Kirchhoff dont on déduit les règles d'additivité des impédances en série et en parallèle comme cela se fait en circuit DC pour les associations de résistances. Elles leurs sont en fait tout à fait homologues de sorte que l'on peut déjà formuler l'impédance totale de la *dummy cell* sans élaborer davantage :

Éq. A.7

$$Z'(\omega) = Z_{R_1} + \left(\frac{1}{Z_{R_5}} + \frac{1}{Z_{C_3}(\omega)} \right)^{-1} = R_1 + \frac{R_5}{1 + R_5 \cdot j\omega C_3}.$$



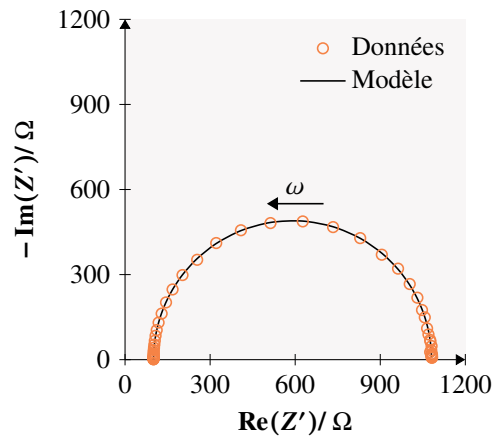
Photographie de la *dummy cell* et de ses connexions (à gauche) dont le schéma simplifié (à droite) reprend la nomenclature et les valeurs étalons. **Fig. A.5**

La figure A.6 est un diagramme de Nyquist. Elle représente le spectre de Z' dans le plan complexe mesuré pour des fréquences allant de 100 kHz à 1 Hz. La méthode particulière utilisée est celle de l'EIS *potentiostatique*, ou PEIS, au cours de laquelle on impose la force électromotrice et on observe le courant qui en résulte (107). Bien que cela influe peu sur le résultat, l'équation d'onde représentative est la suivante :

$$E(\omega t) = E_{\text{DC}} + E_{\text{AC}} \cdot \cos(\omega t)$$

où le terme continu $E_{\text{DC}} = 200\ \text{mV}$ a été choisi arbitrairement et n'impacte le courant résultant que par l'action des résistances tandis que l'amplitude $E_{\text{AC}} = 20\ \text{mV}$ est, elle, fixée à 10 % de la valeur de E_{DC} sur base des recommandations de BioLogic, le fournisseur du matériel analytique utilisé (108).

La forme en demi-cercle qui est clairement reconnaissable sur le diagramme de Nyquist est tout à fait typique du circuit de la figure A.5. En examinant l'équation A.7, on voit que l'on va tantôt favoriser la résistance R_1 à haute fréquence, tantôt $R_1 + R_5$ à basse fréquence. Cet effet est immédiatement visible aux racines du demi-cercle qui correspondent toutes deux aux fréquences les plus extrêmes : maximale au plus proche de l'origine et minimale en s'en éloignant. La direction dans laquelle croît la pulsation est indiquée par une flèche sur le graphique.



Spectre d'impédance potentiostatique d'une *dummy cell* et régression paramétrique. Méthode = PEIS. **Fig. A.6**

L'autre information que l'on retrouve en figure A.6 est la superposition de ces mesures avec le modèle constitué par l'équation A.7 dont on a régressé les différents paramètres sans tenir compte des inscriptions de la *dummy cell*. La table A.1 rapporte les valeurs de ces paramètres obtenus via deux algorithmes différents. C'est le résultat de la dernière ligne de ce tableau que l'on voit représenté sur le diagramme de Nyquist. Le programme personnalisé dont il est question est un script rédigé en langage MATLAB (section A.2.2) qui applique la méthode des moindres carrés à la distance euclidienne qui sépare, dans le plan complexe et fréquence par fréquence, les impédances mesurées de celles prédites par le modèle. La minimisation de la fonction objectif est, quant à elle, obtenue par application de la méthode de Nelder-Mead à partir d'une estimation initiale. On oppose ce programme à la fonction ZFit intégrée aux logiciels BioLogic que l'on peut considérer comme la référence en la matière. Puisque la plupart des mesures ont été réalisées non pas avec le matériel BioLogic mais son alternative OrigaLys, il était nécessaire de pouvoir réaliser cet ajustement paramétrique en externe et de confirmer la concordance des méthodes, ce que l'on ne remettra plus en cause pour la suite du rapport.

Tab. A.1 Comparaison des paramètres ajustés par le programme ZFit intégré au logiciel EC-Lab® de BioLogic et le script MATLAB personnalisé.

Méthode	R_1/Ω	R_5/Ω	$C_3/\mu F$
Intégré	100	980	0,950
Personnalisé	101	980	0,953

En bref, l'EIS permet de discriminer les résistances matérielles des résistances d'origine électrochimique via un circuit équivalent. Sur le circuit de la figure A.5, la résistance en série peut servir à représenter des pertes ohmiques : la résistance d'un conducteur ou d'un électrolyte au passage des électrons ou des ions. Le condensateur peut, lui, représenter des régions de polarisation : les sites d'adsorption et de désorption, les doubles couches électriques (EDL, de l'anglais *electrical double layer*) ou les couches limites soumises à un régime diffusionnel (DBL, de l'anglais *diffusion boundary layer*). Il serait alors en parallèle d'une résistance dite de transfert de charge propre aux interfaces tant des électrodes que de la membrane (figure A.7). Le circuit de la figure A.8 représente un schéma typique des cellules d'électrolyse avec AEM (97). Dans ce schéma, la résistance ohmique R_Ω comprend non seulement la résistance de la membrane elle-même mais aussi l'ensemble des résistances matérielles du montage, l'inductance L_{eff} est liée aux câbles et aux connexions nécessaires au matériel analytique, et les associations des résistances R_a et R_c avec leurs capacités respectives décrivent les transferts de charge anodique et cathodique, incluant les procédés de transfert de masse. Plus précisément, on a représenté ces dernières par des éléments à phase constante, des capacités imparfaites dont le déphasage est intermédiaire à celui d'une résistance et d'un condensateur. L'impédance d'un tel élément est déterminée par le paramètre Q dont les unités sont, elles, intermédiaires au Siemens et au Farad ($[Q] = [1 \text{ S s}^\alpha]$) :

$$0 \leq \alpha \leq 1, \quad Z_Q(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q\omega^\alpha} \cdot e^{-j\alpha\pi/2}.$$

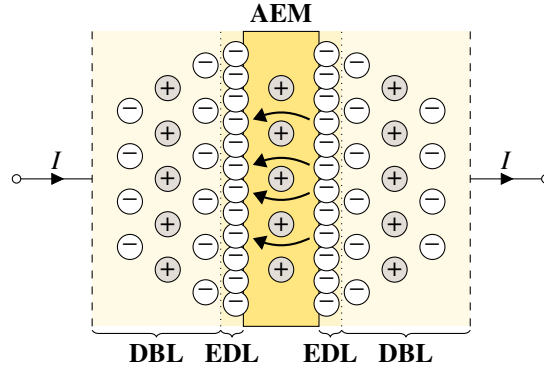
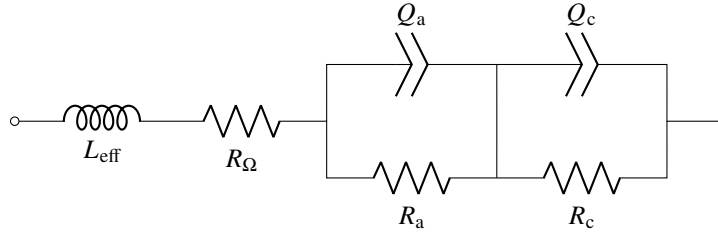


Schéma d'une AEM et de ses effets capacitifs dans une solution électrolytique (83, 109). L'EDL se trouve directement à l'interface et la DBL s'étend aussi loin que la concentration est perturbée par la présence de cette interface. Le mouvement des anions dans la membrane est représenté par des flèches et s'oppose à la direction du courant I par convention. Les cations sont soit fixés à la matrice polymérique de la membrane, soit mobiles en solution.

Fig. A.7



Circuit d'impédance équivalente à une cellule d'électrolyse avec AEM.

Fig. A.8

Comme précédemment, on peut déduire de ce schéma la relation qui lie l'impédance équivalente $Z_{\text{éq}}^{\text{eq}}$ à la pulsation ω à laquelle on la mesure :

$$Z_{\text{éq}}^{(1)}(\omega) = R_{\Omega} + j\omega L_{\text{eff}} + \frac{R_a}{1 + R_a \cdot Q_a(j\omega)^{\alpha}} + \frac{R_c}{1 + R_c \cdot Q_c(j\omega)^{\alpha}}.$$

Cette équation est finalement plus simple que les modèles les plus complets que l'on peut retrouver dans la littérature (110-112) mais on verra que nos données tendent à montrer que même le modèle simplifié de la figure A.9 suffit à prédire correctement nos résultats. Dans ce modèle, on a regroupé l'ensemble des résistances de transfert de charge à travers les variables R_{tc} et Q_{tc} :

$$Z_{\text{éq}}^{(2)}(\omega) = R_{\Omega} + j\omega L_{\text{eff}} + \frac{R_{\text{tc}}}{1 + R_{\text{tc}} \cdot Q_{\text{tc}}(j\omega)^{\alpha}}.$$

Éq. A.8

En fait, on peut imaginer des modèles aussi complexes que celui de RANZ *et al.* (113) mais on constate que, puisque tous ces effets prennent place dans les mêmes gammes de fréquences, ils se confondent tous et ce que nous avons assimilé aux effets distincts de l'anode et de la cathode pourraient aussi être attribués respectivement à l'EDL et la DBL de la membrane pour d'autres auteurs comme ZHANG *et al.* (83, 109). Tout ceci pour dire que l'équation A.8 l'emporte sur toute considération plus poussée en ce qui nous concerne et que le symbole $Z_{\text{éq}}$ ne sera associé qu'aux cinq paramètres de cette équation dans ce rapport.

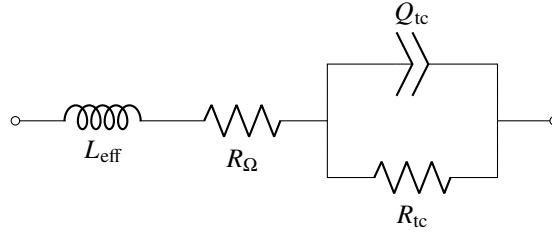


Fig. A.9

Circuit équivalent simplifié.

Enfin, la PEIS est la méthode préférée pour les mesures *in situ* des cellules d'électrolyse car elle permet de limiter l'occurrence de réactions d'oxydoréduction qui leur seraient fatales. Ceci dit, l'EIS peut également être *galvanostatique* (GEIS) auquel cas c'est le courant alternatif qui est imposé. On appliquera surtout cette dernière à des systèmes qui présentent une faible impédance pour limiter le courant sans se préoccuper de possible surcharge électrique. Notez que, comme l'a montré PELASSY dans son rapport de stage (76), on peut délibérément augmenter la résistance d'un système pour justement éviter ce problème. Une autre remarque qui suit de ce rapport est la nécessité de comparer plusieurs spectres à plusieurs points de fonctionnement différents pour assurer que la résistance mesurée n'est pas dépendante du courant, ce qui est typiquement synonyme de bulles réduisant l'aire d'échange effective. Il faut dans ce cas déterminer la relation liant la résistance et le courant pour analyser correctement les surtensions de la cellule.

A.2.2 Modèle numérique

La première chose à établir pour obtenir l'ajustement paramétrique d'un spectre EIS est le modèle numérique du circuit équivalent. Dans l'extrait de code MATLAB suivant (page 50, commenté en anglais par convention), les trois premières lignes de la fonction `eqImpedance` se contentent d'appliquer l'équation A.8. Du reste, aucune opération supplémentaire ne sera effectuée à moins que l'on en fasse la demande, auquel cas la fonction retournera également le jacobien du modèle analytique. Le jacobien est une matrice qui nous sera utile à l'estimation des écarts-types sur chacun des paramètres déduits. Si le vecteur $\theta \in \mathbb{R}^n$ contient les n paramètres de l'équation et $\mathbf{r} \in \mathbb{C}^m$ les résidus entre le modèle et m points de données, le jacobien est défini par :

$$\mathbf{J} \in \mathbb{C}^{m \times n}, \quad \mathbf{J}(\theta) = \nabla \mathbf{r}(\theta) \quad \text{et} \quad J_{pq}(\theta) = \frac{\partial r_p(\theta)}{\partial \theta_q}.$$

Or, comme l'équation modélisée est connue, il est possible de déterminer ces dérivées analytiquement pour compléter les lignes de code 25 à 29, calcul fastidieux qui ne requiert néanmoins pas plus d'explications.

L'essentiel de la régression est retransmis par la définition d'une fonction objectif appropriée. Comme c'est souvent le cas en analyse non linéaire, on va appliquer la méthode des moindres carrés et chercher le vecteur θ^* qui minimise la somme suivante :

$$\text{Éq. A.9} \quad f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}, \quad f(\theta) = \sum_{p=1}^m |r_p(\theta)|^2 = \|\mathbf{r}(\theta)\|^2$$


```

1 function [Z, J] = eqImpedance(f, p)
2 %eqImpedance - Equivalent circuit's Z(f) relationship
3 %
4 % This MATLAB function computes Z, the conjugate impedance equivalent to
5 % the following circuit given frequency f in Hz and parameters stored in
6 % array p = [R1 L1 R2 Q2 a]. Also returned is its analytical Jacobian J.
7 %
8 %           +---Q2---+      * R resistor (Ohm)
9 % o---R1---L1---|      |---o * L inductor (Henry)
10 %           +---R2---+      * Q constant-phase element (Siemens.s^a)
11 %                               * a in [0, 1] with 1 Farad = 1 Siemens.s
12 %
13 % Z = eqImpedance(f, p)
14 % [Z, J] = eqImpedance(f, p)
15
16 jpuls = -1j*2*pi.*f;
17 denominator = 1 + p(3)*p(4)*jpuls.^p(5);
18 Z = p(1) + p(2)*jpuls + p(3)./denominator;
19
20 % If requested, derive Jacobian
21 if nargin > 1
22     % Allocate space
23     J = complex(zeros(length(f), length(p)));
24     % Compute J(m, n) := dZ(m)/dp(n)
25     J(:, 1) = ones(size(f));
26     J(:, 2) = jpuls;
27     J(:, 3) = 1./denominator.^2;
28     J(:, 4) = -(p(3)^2*jpuls.^p(5))./(denominator.^2);
29     J(:, 5) = -(p(3)^2*p(4)*jpuls.^p(5).*log(jpuls))./(denominator.^2);
30 end

```

```

31 %% SCRIPTED COMMANDS FOR IMPEDANCE CURVE FIT
32
33 [frequency, impedance] = <input data>;
34 approximateSolution = <initial guess for parameters to be optimised>;
35
36 % Define sum of squared residuals as target to apply Nelder-Mead method to
37 squaredResiduals = @(x)sum(abs(eqImpedance(frequency, x) - impedance).^2);
38 [solution, fmin] = fminsearch(squaredResiduals, approximateSolution);
39
40 % Obtain Jacobian matrix to estimate standard error
41 [Zfit, Jacobian] = eqImpedance(frequency, solution);
42
43 % Concatenate to account for real and imag parts as distinct variables
44 newJacobian = [real(Jacobian); imag(Jacobian)];
45 [m, n] = size(newJacobian);
46
47 % Estimate Hessian close to real solution
48 Hessian = 2*(newJacobian'*newJacobian);
49
50 % Estimate variance as mean squared error
51 variance = fmin/(m - n);
52
53 % Compute standard error of predictors
54 covarianceMatrix = variance*(Hessian\eye(n));
55 standardError = sqrt(diag(covarianceMatrix));

```

qui cache en fait $2m$ termes étant donné que r_p est complexe pour tout $p = 1, 2 \dots m$, ce qui implique de traiter à la fois les parties réelles et imaginaires de l'impédance. L'algorithme de Nelder-Mead est la méthode pratiquée par défaut par la fonction `fminsearch` pour résoudre $\min_{\theta} f(\theta)$. Ceci dit, la connaissance approfondie de la dérivée de $\mathbf{r}$ (son jacobien) est un avantage qui n'est pas valorisé par une méthode dite *directe* telle que Nelder-Mead, qui n'a été préférée que sur base de sa facilité d'implémentation. À titre indicatif, on peut espérer d'une méthode quasi-Newton qu'elle se montre plus efficace si on lui fournit le jacobien suivant :

$$\text{Éq. A.10} \quad \nabla f(\theta) = \frac{d\|\mathbf{r}(\theta)\|^2}{d\theta} = 2\mathbf{J}(\theta)^T \mathbf{r}(\theta).$$

Dans l'absolu, il n'y a pas d'algorithme qui soit universellement meilleur que les autres mais ces deux-ci sont particulièrement inefficaces si on les envoie chercher la solution au mauvais endroit. Il faut pour cela leur fournir une estimation suffisamment bonne pour calculer les premières itérations. Dans le cas particulier des spectres EIS, on peut en un coup d'œil estimer la valeur des résistances. La tâche est plus hardie en ce qui concerne les autres paramètres mais on peut se dire que l'inductance est généralement petite (quelques microhenrys) et que la membrane ne développe vraisemblablement pas la capacité d'un supercondensateur (un farad et plus). La table A.2 présente une proposition de point de départ auquel ont été initialisées toutes les régressions présentées en figure 5.9.

Tab. A.2 Point de départ proposé pour l'ajustement paramétrique de l'équation A.8 par `fminsearch`.

R_{Ω}/Ω	L_{eff}/H	R_{tc}/Ω	$Q_{\text{tc}}/\text{S s}^{\alpha}$	α
0,1	10^{-6}	0,1	10^{-2}	1

En reprenant le code à la ligne 41, on a déjà résolu le problème d'optimisation et obtenu un ajustement complet de l'impédance sur toute la gamme de fréquences. La suite requiert de déterminer la matrice de covariance du modèle, notée Σ , qui est une matrice carrée de taille $n \times n$ dont la diagonale nous intéresse tout particulièrement puisqu'elle contient la variance de tous les paramètres (114) :

$$\Sigma = \sigma^2 [\nabla^2 f(\theta^*)]^{-1}.$$

Seulement, le calcul de cette matrice exige deux approximations supplémentaires. Premièrement, la variance du modèle σ^2 nous est inconnue *a priori*. Si on fait l'hypothèse que le modèle est non biaisé (115), on peut l'estimer par :

$$\sigma^2 = \frac{f(\theta^*)}{2m - n}$$

en l'identifiant à une moyenne rapportée à $2m$ termes, le nombre total de variables considération faite des parties réelle et imaginaire, dont on déduit n termes pour rendre compte des indéterminations introduites par la modélisation. Deuxièmement, on ne connaît pas non plus les dérivées secondes de f . Cependant, comme l'a démontré BÖRLIN (114), on peut en approximer la matrice par la simple expression :

$$\nabla^2 f(\theta^*) = 2\mathbf{J}(\theta^*)^T \mathbf{J}(\theta^*)$$

qui est facilement dérivée de l'équation A.10 si on néglige la contribution du résidu au voisinage de la solution réelle. De nouveau, le nombre de variables qui constituent la somme de l'équation A.9 n'est pas anodin et il convient d'étendre le jacobien à une matrice réelle de taille $2m \times n$ comme cela est fait en ligne 44. La matrice de covariance ainsi déterminée est donc une matrice réelle elle aussi, ce qui prend tout son sens puisque les paramètres θ_q sont également réels. On peut finalement écrire :

$$\text{Var}(\theta_q) = \sigma_q^2 = \Sigma_{qq}$$

et en finir avec le script MATLAB présenté ci-contre. Notez que, dans cette dernière équation, aucune règle de sommation n'est sous-entendue par la notation indicielle. L'écart-type σ_q est la racine carrée de la variance et il possède les mêmes unités que le paramètre θ_q .

Annexe B

Données brutes

Tab. B.1 Description du contenu des fichiers CSV (extension .csv) accessibles en tant que compléments d'information au travail de fin d'étude. Format des données : notation scientifique, avec un point comme séparateur décimal et un point-virgule comme délimiteur de colonnes.

Nom de fichier	Description
CA_00_mV	Essais de stabilité de la cellule d'électrolyse. 00 = <2000,2500> selon la tension de contrôle, en millivolts. Données : temps écoulé en h et densité de courant en mA cm ⁻² .
CV_id_00_min	Courbes de polarisation de la cellule d'électrolyse. id = <a,b,c> si elle a été assemblée avec des composants neufs, ou réassemblée après 48 h ou 96 h d'opération cumulée. 00 = <30,60> selon le temps écoulé après la mise en marche de la cellule, en minutes. Données : tension en V, densité de courant en mA cm ⁻² et numéro de cycle de 1 à 3.
GEIS_00_mA	Spectres d'impédance de la cellule analytique. 00 = <0,70,140,210> selon le courant de contrôle, en milliampères. Données : fréquence en Hz, résistance et réactance en Ω .
PEIS_id_00_mV	Spectres d'impédance de la cellule d'électrolyse. id = <a,b,c> si elle a été assemblée avec des composants neufs, ou réassemblée après 48 h ou 96 h d'opération cumulée. 00 = <1800,2000> selon la tension de contrôle, en millivolts. Données : fréquence en Hz, résistance et réactance en Ω .

Bibliographie

1. CCNUCC, *Stratégie à long terme de la Belgique*, Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques (2024; <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/long-term-strategies>).
2. IRENA, *Hydrogen from renewable power : Technology outlook for the energy transition* (Agence internationale pour les énergies renouvelables, Abu Dhabi, Émirats Arabes Unis, 2018), ISBN : 978-92-9260-077-8, (<https://www.irena.org/Publications/2018/Sep/Hydrogen-from-renewable-power>).
3. FCH 2 JU, *Hydrogen-powered aviation – A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050* (Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking et Office des publications de l'Union européenne, Luxembourg, Luxembourg, 2020), ISBN : 978-92-9246-342-7, (<https://doi.org/10.2843/471510>).
4. J. PROOST, *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 17067-17075, (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.259>) (2020).
5. CHP, *European Hydrogen Observatory*, Clean Hydrogen Partnership (2024; <https://observatory.clean-hydrogen.europa.eu/>).
6. D. FRAILE, J.-C. LANOIX, P. MAIO, A. RANGEL, A. TORRES, « Overview of the market segmentation for hydrogen across potential customer groups, based on key application areas », CertifHy – Deliverable 1.2 (Commission européenne et New Energy World JU, 2015).
7. EUROSTAT, *Complete energy balances*, Statistical Office of the European Union (2024; <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/bookmark/dea184ea-4883-453d-ba24-71e960a4f161?lang=en>).
8. ENTSG et al., *Hydrogen Infrastructure Map* (2024; <https://www.h2inframap.eu/>).
9. A. PATONIA, R. POUDINEH, *Global trade of hydrogen : what is the best way to transfer hydrogen over long distances ?* (Oxford Institute for Energy Studies, Oxford, Royaume-Uni, 2022), ISBN : 978-1-78467-205-8, (<https://www.oxfordenergy.org/publications/global-trade-of-hydrogen-what-is-the-best-way-to-transfer-hydrogen-over-long-distances/>).
10. A. PATONIA, R. POUDINEH, *Hydrogen storage for a net-zero carbon future* (Oxford Institute for Energy Studies, Oxford, Royaume-Uni, 2023), ISBN : 978-1-78467-199-0, (<https://www.oxfordenergy.org/publications/Hydrogen-storage-for-a-net-zero-carbon-future/>).
11. J. A. GORDON, N. BALTA-OZKAN, S. A. NABAVI, *Applied Energy* **336**, 120850, (<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.120850>) (2023).
12. M. B. BERTAGNI, S. W. PACALA, F. PAULOT, A. PORPORATO, *Nature Communications* **13**, 7706, (<https://doi.org/10.1038/s41467-022-35419-7>) (2022).
13. M. T. AHAD, M. M. H. BHUIYAN, A. N. SAKIB, A. BECERRIL CORRAL, Z. SIDDIQUE, *Materials* **16**, 6680, (<https://doi.org/10.3390/ma16206680>) (2023).
14. W. M. HAYNES, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Floride, 2014), chap. 1, pp. 11-12, ISBN : 978-1-4822-0868-9, (<https://doi.org/10.1201/b17118>).

15. W. M. HAYNES, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Floride, 2014), chap. 5, pp. 4-42, ISBN : 978-1-4822-0868-9, (<https://doi.org/10.1201/b17118>).
16. W. M. HAYNES, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Floride, 2014), chap. 3, pp. 1-553, ISBN : 978-1-4822-0868-9, (<https://doi.org/10.1201/b17118>).
17. W. M. HAYNES, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Floride, 2014), chap. 4, pp. 43-101, ISBN : 978-1-4822-0868-9, (<https://doi.org/10.1201/b17118>).
18. E. TOLLET, « Stage Assistant Ingénieur - Rapport écrit », Rapport de stage non publié, Polytech Lille et CRM Group, Lille, France, 2023.
19. J. PROOST, *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 4406-4413, (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.164>) (2019).
20. H. G. LANGÅS, NEL HYDROGEN, éd., Hydrogen production in large scale, International workshop on Renewable Energy and Hydrogen Export, Trondheim, Norvège, 24 mars 2015, (2024; <https://www.sintef.no/arrangementer-og-kurs/arkiv/2015/international-workshop-on-renewable-energy-and-hydrogen-export/presentations-international-workshop-on-renewable-energy-and-hydrogen-export/>).
21. P. VANÝSEK, in W. M. HAYNES, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Floride, 2014), chap. 5, pp. 80-89, ISBN : 978-1-4822-0868-9, (<https://doi.org/10.1201/b17118>).
22. E. SCHROPP *et al.*, *Applied Energy* **356**, 122247, (<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122247>) (2024).
23. E. COSSAR, F. MURPHY, E. A. BARANOVA, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **97**, 1611-1624, (<https://doi.org/10.1002/jctb.7094>) (2022).
24. N. DU *et al.*, *Chemical Reviews* **122**, 11830-11895, (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00854>) (2022).
25. D. HENKENSMEIER *et al.*, *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* **18**, 024001, (<https://doi.org/10.1115/1.4047963>) (2020).
26. S. A. LEE, J. KIM, K. C. KWON, S. H. PARK, H. W. JANG, *Carbon Neutralization* **1**, 26-48, (<https://doi.org/10.1002/cnl2.9>) (2022).
27. H. A. MILLER *et al.*, *Sustainable Energy Fuels* **4**, 2114-2133, (<https://doi.org/10.1039/C9SE01240K>) (2020).
28. I. VINCENT, D. BESSARABOV, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**, 1690-1704, (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>) (2018).
29. Q. XU *et al.*, *EnergyChem* **4**, 100087, (<https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100087>) (2022).
30. B. ZHOU, R. GAO, J.-J. ZOU, H. YANG, *Small* **18**, 2202336, (<https://doi.org/10.1002/smll.202202336>) (2022).
31. M. GROHOL, C. VEEH, *Study on the Critical Raw Materials for the EU* (Commission européenne et Office des publications de l'Union européenne, Luxembourg, Luxembourg, 2023), ISBN : 978-92-68-00414-2, (<https://doi.org/10.2873/725585>).
32. J. PARRONDO *et al.*, *RSC Advances* **4**, 9875-9879, (<https://doi.org/10.1039/C3RA46630B>) (2014).
33. P. VANÝSEK, in W. M. HAYNES, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Floride, 2014), chap. 5, pp. 77-79, ISBN : 978-1-4822-0868-9, (<https://doi.org/10.1201/b17118>).
34. T. SHINAGAWA, A. T. GARCIA-ESPARZA, K. TAKANABE, *Scientific Reports* **5**, 13801, (<https://doi.org/10.1038/srep13801>) (2015).

35. G. H. ARUM WIJAYA, K. S. IM, S. Y. NAM, *Desalination and Water Treatment* **320**, 100605, (<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100605>) (2024).
36. J. WANG *et al.*, *Nature Energy* **4**, 392-398, (<https://doi.org/10.1038/s41560-019-0372-8>) (2019).
37. Y. YAN, B. XU, J. WANG, Y. ZHAO, brev. amér., US10290890B2, (2024; <https://patentcenter.uspto.gov/applications/16146887>) (2019).
38. A. GIOVANELLI, A. POZIO, A. PUCCI, M. GEPPI, F. MARTINI, *Polymer* **311**, 127536, (<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127536>) (2024).
39. B. PIVOVAR, éd., Final Report, Alkaline Membrane Fuel Cell Workshop, Arlington, Virginie, 8-9 mai 2011 (National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 2012), (2024; <https://www.osti.gov/biblio/1036037>).
40. J. LUQUE DI SALVO, G. DE LUCA, A. CIPOLLINA, G. MICALE, *Journal of Membrane Science* **599**, 117837, (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117837>) (2020).
41. I. A. STENINA, A. B. YAROSLAVTSEV, *Membranes* **11**, 198, (<https://doi.org/10.3390/membranes11030198>) (2021).
42. T. B. FERRIDAY, S. N. SAMPATHKUMAR, P. H. MIDDLETON, M. L. KOLHE, J. VAN HERLE, *International Journal of Energy Research* **2024**, 7856850, (<https://doi.org/10.1155/2024/7856850>) (2024).
43. N. CHEN, Y. M. LEE, *Progress in Polymer Science* **113**, 101345, (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101345>) (2021).
44. A. LIM *et al.*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **76**, 410-418, (<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.007>) (2019).
45. G. A. LINDQUIST *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 51917-51924, (<https://doi.org/10.1021/acsami.1c06053>) (2021).
46. J. WANG, *AEM Water Electrolysis : How it Works*, Enapter (2024; <https://www.enapter.com/blog/aem-water-electrolysis-how-it-works/>).
47. C. SANTORO *et al.*, *ChemSusChem* **15**, e202200027, (<https://doi.org/10.1002/cssc.202200027>) (2022).
48. H. SU, B. J. BLADERGROEN, S. PASUPATHI, V. LINKOV, S. JI, *International Journal of Electrochemical Science* **7**, 4223-4234, ([https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19533-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19533-2)) (2012).
49. S. KOCH *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A* **9**, 15744-15754, (<https://doi.org/10.1039/D1TA01861B>) (2021).
50. A. CARBONE *et al.*, *Chemical Engineering Journal* **455**, 140765, (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140765>) (2023).
51. H. KHALID, M. NAJIBAH, H. S. PARK, C. BAE, D. HENKENSMEIER, *Membranes* **12**, 989, (<https://doi.org/10.3390/membranes12100989>) (2022).
52. R. A. KRIVINA *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **14**, 18261-18274, (<https://doi.org/10.1021/acsami.1c22472>) (2022).
53. R. WANG, M. OHASHI, M. ISHIDA, H. ITO, *International Journal of Hydrogen Energy* **47**, 40835-40848, (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.181>) (2022).
54. A. L. CLEMENS *et al.*, *Polymers* **15**, 1534, (<https://doi.org/10.3390/polym15061534>) (2023).
55. F. BAO *et al.*, *ChemElectroChem* **8**, 195-208, (<https://doi.org/10.1002/celec.202001436>) (2021).
56. H. WANG, Y. TONG, K. LI, P. CHEN, *Journal of Colloid and Interface Science* **628**, 306-314, (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.056>) (2022).

57. S. C. ZIGNANI *et al.*, *Electrochimica Acta* **413**, 140078, (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140078>) (2022).
58. R. A. KRIVINA *et al.*, *Advanced Materials* **34**, 2203033, (<https://doi.org/10.1002/adma.202203033>) (2022).
59. N. HALES, T. J. SCHMIDT, E. FABBRI, *Current Opinion in Electrochemistry* **38**, 101231, (<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101231>) (2023).
60. J. HUANG *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 17458-17464, (<https://doi.org/10.1002/anie.201910716>) (2023).
61. A. ASHDOT *et al.*, *Membranes* **11**, 686, (<https://doi.org/10.3390/membranes11090686>) (2021).
62. I. GATTO *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy* **48**, 11914-11921, (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.176>) (2023).
63. S. GHOSHAL, B. S. PIVOVAR, S. M. ALIA, *Journal of Power Sources* **488**, 229433, (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229433>) (2021).
64. S. H. AHN *et al.*, *Applied Catalysis B : Environmental* **154–155**, 197-205, (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.021>) (2014).
65. E. LÓPEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, *Renewable Energy* **197**, 1183-1191, (<https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.08.013>) (2022).
66. H. QIU *et al.*, *Journal of Power Sources* **611**, 234765, (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234765>) (2024).
67. F. RAZMJOOEI *et al.*, *Joule* **5**, 1776-1799, (<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.05.006>) (2021).
68. M. RIVERA GIL, R. REISSNER, A. GAGO, K. A. FRIEDRICH, éd., The Potential Role of Plasma Spraying in the Future of Hydrogen Production : Experiences and Challenges, International Thermal Spray Conference and Exhibition, Milan, Italie, 30 avr. 2024, Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e. V. (Stuttgart, Allemagne, 2024), (2024; <https://elib.dlr.de/208568/>).
69. D. LI *et al.*, *Energy & Environmental Science* **14**, 3393-3419, (<https://doi.org/10.1039/D0EE04086J>) (2021).
70. W. K. NG, W. Y. WONG, N. A. H. ROSLI, K. S. LOH, *Separations* **10**, 424, (<https://doi.org/10.3390/separations10080424>) (2023).
71. ENAPTER, *Enapter AG receives biggest single order from Europe to date* (2024; <https://www.enapter.com/press-releases/enapter-receives-biggest-single-order-from-europe-to-date/>).
72. ENAPTER, *AEM NEXUS 1000*, Enapter Datasheet, (2024; <https://www.enapter.com/aem-electrolysers/aem-nexus/>).
73. CHP, *Projects repository*, Clean Hydrogen Partnership (2024; https://www.clean-hydrogen.europa.eu/projects-dashboard/projects-repository_en).
74. A. S. ARICÒ *et al.*, « Harmonised test protocols for assessing AEM electrolysis components, cells and stacks in a wide range of operating temperature and pressure », ANIONE – Deliverable Report D2.1 (Commission européenne et FCH JU, 2020), (<https://doi.org/10.3030/875024>).
75. N. ZIV, D. R. DEKEL, *Electrochemistry Communications* **88**, 109-113, (<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.01.021>) (2018).
76. A. PELASSY, « Électrolyse Alcaline : Caractérisation de la membrane », Rapport de stage non publié, Grenoble INP - Phelma et CRM Group, Grenoble, France, 2022.
77. Y. LI, T. ZHAO, W. YANG, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 5656-5665, (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.026>) (2010).

78. Y. ZHENG *et al.*, *Macromolecules* **51**, 3264-3278, (<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00034>) (2018).
79. D. T. DUONG, D. KIM, *Journal of Membrane Science* **581**, 139-149, (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.060>) (2019).
80. K. M. MEEK *et al.*, *ECS Transactions* **92**, 723-731, (<https://doi.org/10.1149/09208.0723ecst>) (2019).
81. J. BRAUNS *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society* **168**, 014510, (<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abda57>) (2021).
82. K. V. PETROV, M. MAO, A. SANTOSO, I. I. RYZHKOV, D. A. VERMAAS, *Journal of Membrane Science* **688**, 122156, (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122156>) (2023).
83. W. ZHANG *et al.*, *Journal of Membrane Science* **502**, 37-47, (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.007>) (2016).
84. M. MORENO-GONZÁLEZ *et al.*, *Journal of Power Sources Advances* **19**, 100109, (<https://doi.org/10.1016/j.powera.2023.100109>) (2023).
85. O. van der HEIJDEN, S. PARK, R. E. VOS, J. J. J. EGGEBEEN, M. T. M. KOPER, *ACS Energy Letters* **9**, 1871-1879, (<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.4c00266>) (2024).
86. ELEKTRO AUTOMATIK, *PSI 9000 T, Operating Guide*, (2024; <https://elektroautomatik.com/shop/en/products/programmable-dc-laboratory-power-supplies/dc-laboratory-power-supplies/series-psi-9000-t-br-320w-up-to-1.5kw/>).
87. ORIGALYS, *Getting started with OrigaFlex and OrigaViewer*, (2024; <https://www.origalys.co.uk/user-manuals-brochures>).
88. FUEL CELL STORE, *fumasep® FAA-3-PK-75*, Technical Data Sheet, (2024; <https://www.fuelcellstore.com/fumasep-faa-3-pk-75>).
89. FUEL CELL STORE, *PiperION® Anion Exchange Membrane, 40 microns, Self-Supporting* (2024; <https://www.fuelcellstore.com/versogen-piperion-aem-self-supporting-40um-73800014>).
90. FUEL CELL STORE, *PiperION® Anion Exchange Membrane, 60 microns, Self-Supporting* (2024; <https://www.fuelcellstore.com/versogen-piperion-aem-self-supporting-60um-73800019>).
91. FUEL CELL STORE, *fumasep® FAAM-40*, Technical Data Sheet, (2024; <https://www.fuelcellstore.com/fumasep-faam-40>).
92. BioLOGIC, *SP-300 based installation and configuration manual*, (2025; <https://my.biologic.net/documents/mp-mea-manuals/>).
93. R. POHORECKI, W. MONIUK, *Chemical Engineering Science* **43**, 1677-1684, ([https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85159-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85159-5)) (1988).
94. M. ROSCHGER *et al.*, *ACS Omega* **8**, 20845-20857, (<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01564>) (2023).
95. J. E. CHAE, J. CHOI, S. LEE, C. PARK, S. KIM, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **133**, 255-262, (<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.11.063>) (2024).
96. JULABO, *Thermal M*, Safety Datasheet, (2024; <https://www.julabo.com/en/products/accessories/bath-fluids-water-bath-protective-media/thermal-m-8940101>).
97. I. VINCENT, E.-C. LEE, H.-M. KIM, *Scientific Reports* **11**, 293, (<https://doi.org/10.1038/s41598-020-80683-6>) (2021).
98. J. B. MITCHELL, M. SHEN, L. TWIGHT, S. W. BOETTCHER, *Chem Catalysis* **2**, 236-238, (<https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.02.001>) (2022).
99. N. DUBOUIS, A. GRIMAUD, *Chemical Science* **10**, 9165-9181, (<https://doi.org/10.1039/C9SC03831K>) (2019).

100. AGFA, *ZIRFON UTP 500+*, Technical Data Sheet, (2024; <https://www.agfa.com/specialty-products/solutions/membranes/separator-membranes-for-alkaline-electrolysis/>).
101. I. A. POIMENIDIS *et al.*, *Fuel* **342**, 127798, (<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127798>) (2023).
102. E. HAWKINS, *2018 visualisation update* (2025; <https://www.climate-lab-book.ac.uk/2018/2018-visualisation-update/>).
103. D. PASHCHENKO, *Renewable Energy* **223**, 120033, (<https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120033>) (2024).
104. C. LAMY, P. MILLET, *Journal of Power Sources* **447**, 227350, (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227350>) (2020).
105. P. J. MOHR, B. N. TAYLOR, D. B. NEWELL, NIST, in W. M. HAYNES, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Floride, 2014), chap. 1, pp. 1-10, ISBN : 978-1-4822-0868-9, (<https://doi.org/10.1201/b17118>).
106. M. W. CHASE Jr *et al.*, « NIST-JANAF Thermochemical Tables », NIST Standard Reference Database 13 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 1998), (<https://doi.org/10.18434/T42S31>).
107. BioLOGIC, *EC-Lab software Techniques and Applications manual*, (2025; <https://my.biologic.net/documents/ec-lab-software-manuals/>).
108. BioLOGIC, *Potential or Galvano EIS*, EC-Lab – Application Note 49, (2024; https://www.biologic.net/document_type/application-notes/).
109. W. ZHANG *et al.*, *Membranes* **11**, 771, (<https://doi.org/10.3390/membranes11100771>) (2021).
110. R. FEMMER, M. MARTÍ-CALATAYUD, M. WESSLING, *Journal of Membrane Science* **520**, 29-36, (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.055>) (2016).
111. V. V. NIKONENKO, A. E. KOZMAI, *Electrochimica Acta* **56**, 1262-1269, (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.094>) (2011).
112. S. A. WATZELE, R. M. KLUGE, A. MALJUSCH, P. BOROWSKI, A. S. BANDARENKA, *Chemistry-Methods* **4**, e202300035, (<https://doi.org/10.1002/cmtd.202300035>) (2024).
113. M. RANZ, B. GRABNER, B. SCHWEIGHOFER, H. WEGLEITER, A. TRATTNER, *Journal of Power Sources* **605**, 234455, (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234455>) (2024).
114. N. BÖRLIN, « Nonlinear optimization : Least Squares Problems - The Gauss-Newton method », Notes de cours non publiées, Université d'Umeå, Umeå, Suède, 2007, (2024; <https://www8.cs.umu.se/kurser/5DA001/HT07/lectures/lsg-handouts.pdf>).
115. HEROPUP, *What is the Difference between Variance and MSE ?*, Mathematics Stack Exchange, 2018, (2024; <https://math.stackexchange.com/q/1357987>).