

La membrane des électrolyseurs PEM, talon d'Achille pour la formation de dihydrogène vert.

Xsun

Guérande



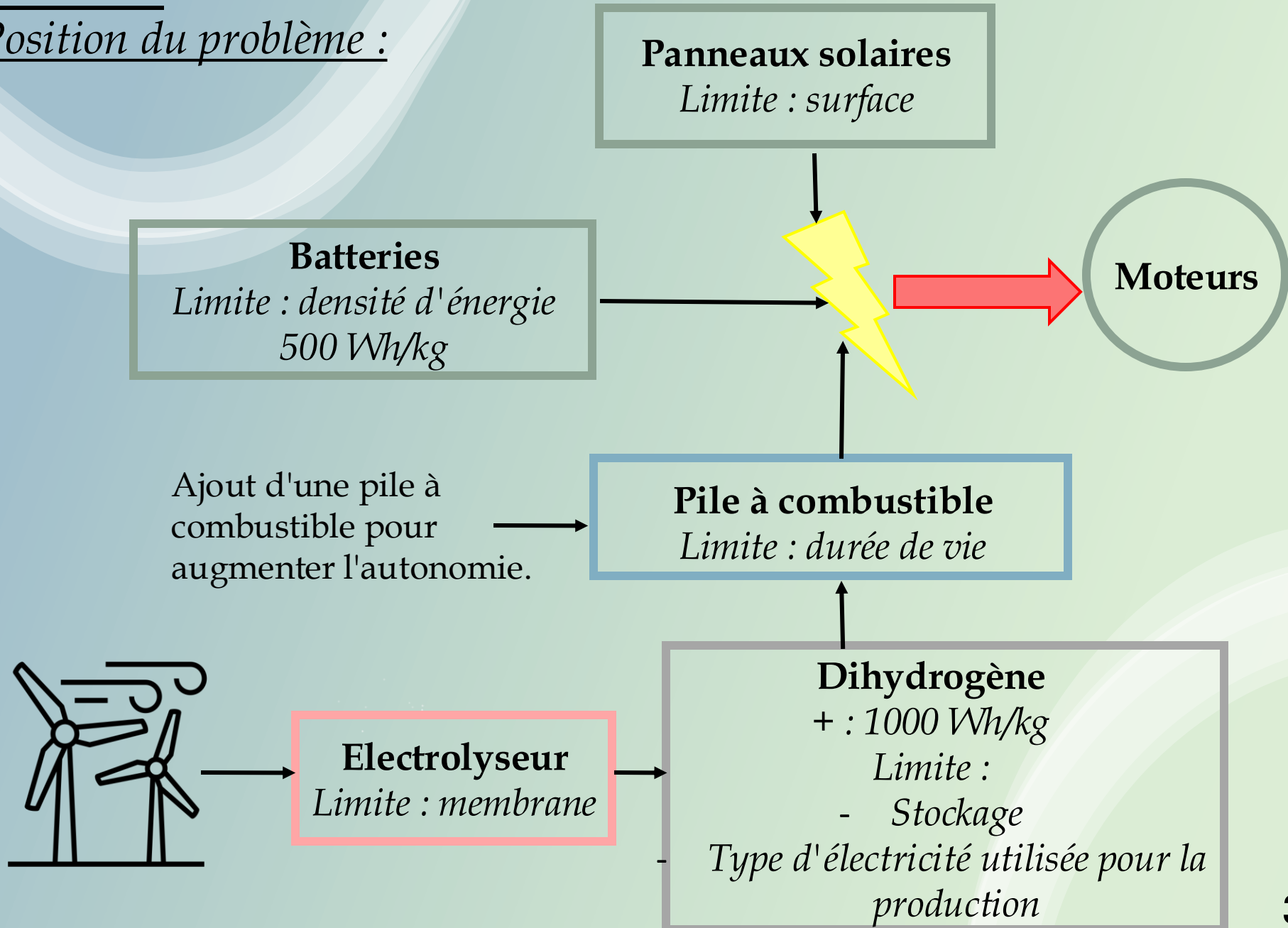
Maquette en taille réelle d'un des drones de Xsun



- Envergure : 5m
- Masse sans charge utile : 25kg
- Maximum avec charges utiles : 29kg
- Un des objectifs : utiliser le dihydrogène en plus du solaire afin d'augmenter l'autonomie.

Xsun

Position du problème :



Problématique

Dans quelle mesure les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM) sont-ils amenés à se dégrader, quelles en sont les conséquences et comment y remédier ?



Objectifs



- ☐ Comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur 
- ☐ Modéliser un électrolyseur en régime statique. 
- ☐ Obtenir une courbe de polarisation et repérer les différentes surtensions. 
- ☐ Observer l'impact de cette dégradation sur les courbes de polarisation et les courbes de rendement. 
- ☐ Conclure quant aux moyens d'y remédier. 

Remerciements



- Jean-Christophe OLIVIER : enseignant à l'IUT de Saint-Nazaire et chercheur au laboratoire IREENA

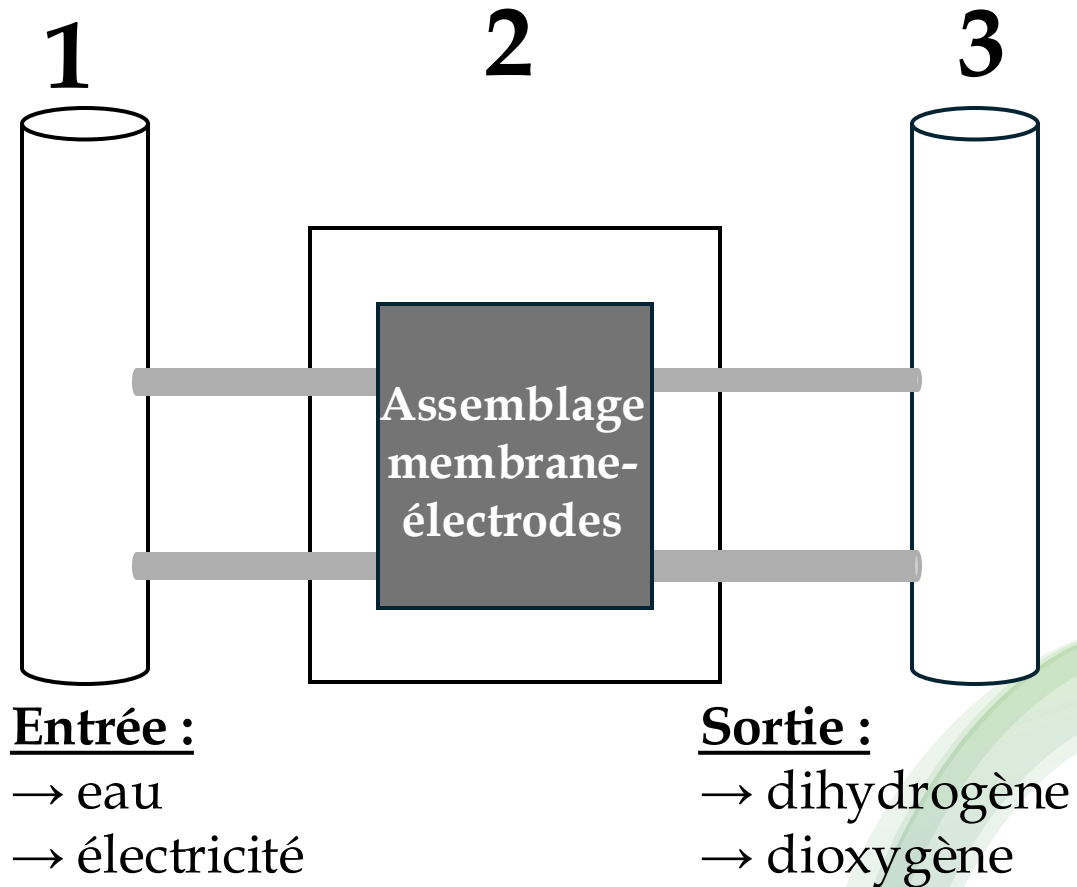


- Haniyeh MAREFAT : doctorante à l'IUT de Saint-Nazaire

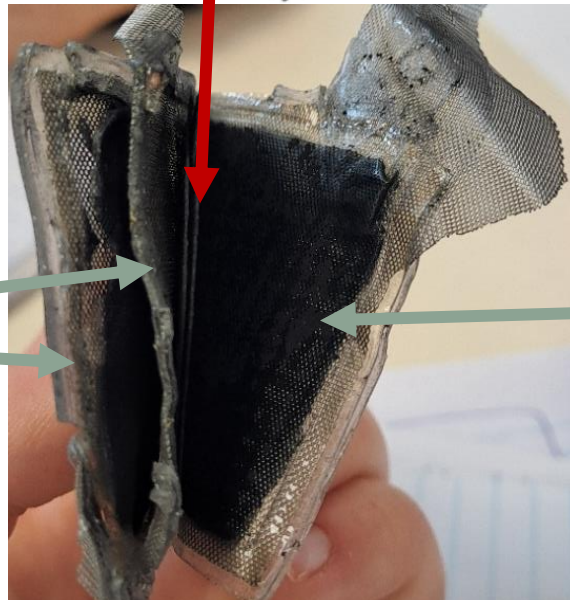
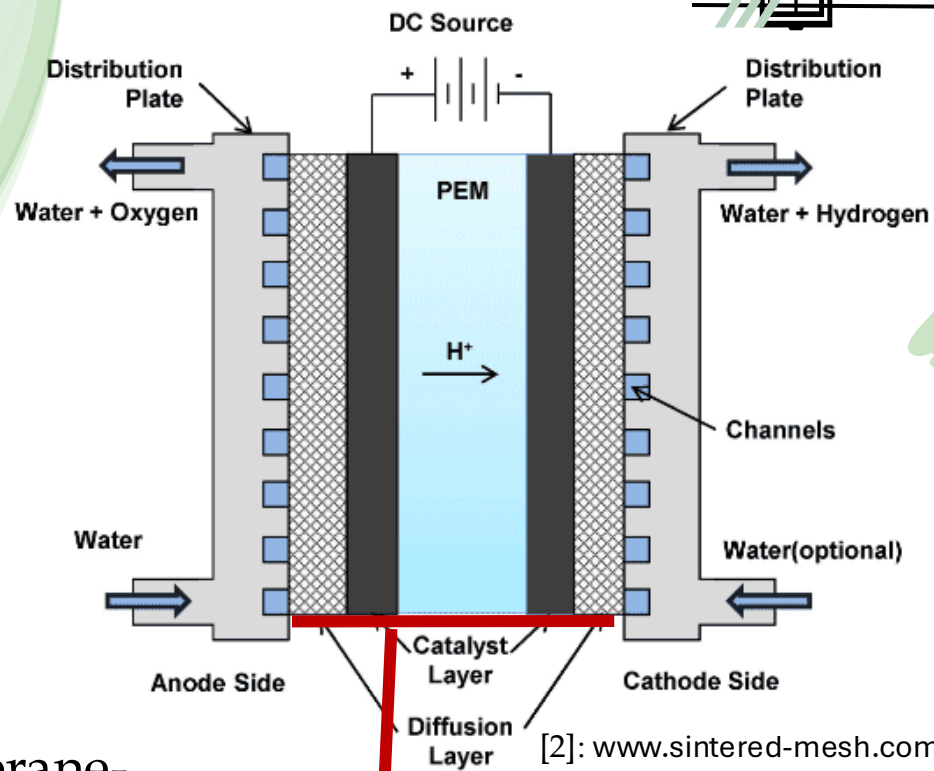


- Xsun : société de drones à Guérande

Le fonctionnement d'un électrolyseur.



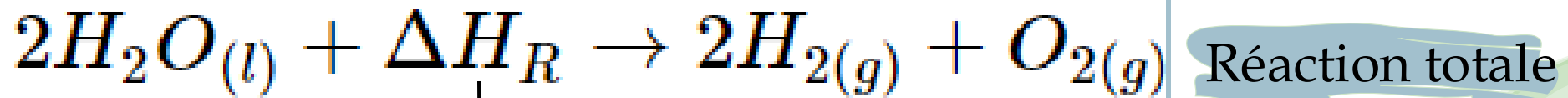
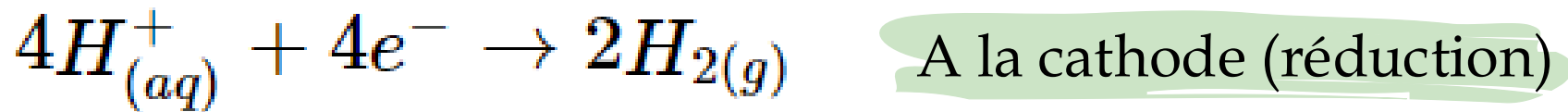
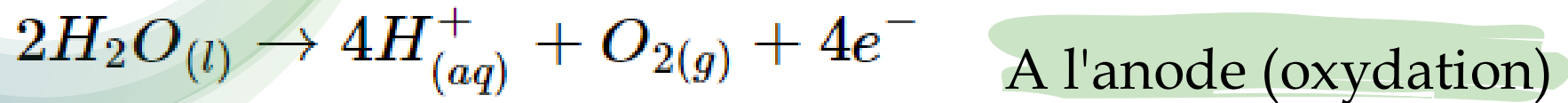
Banc d'électrolyseurs.
 Chaque électrolyseur possède 2
 cellules



Buvarde

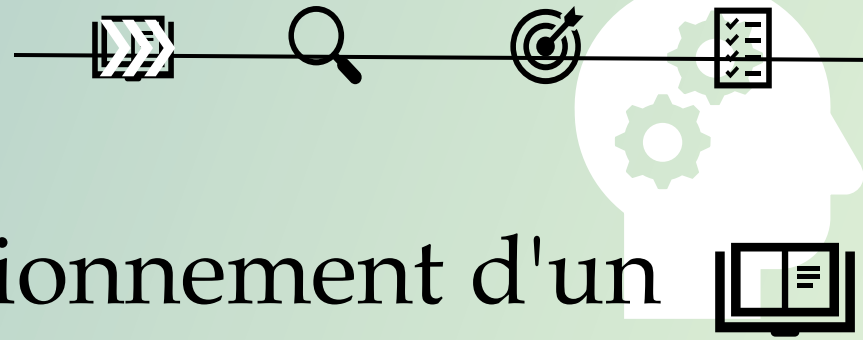
Buvarde

Les équations de la réaction d'oxydo-réduction :



↓
Enthalpie électrique (courant à fournir pour que l'électrolyseur fonctionne)

Objectifs



☒ Comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur



☐ Modéliser un électrolyseur en régime statique.



☐ Obtenir une courbe de polarisation et repérer les différentes surtensions.



☐ Observer l'impact de cette dégradation sur les courbes de polarisation et les courbes de rendement.



☐ Conclure quant aux moyens d'y remédier.



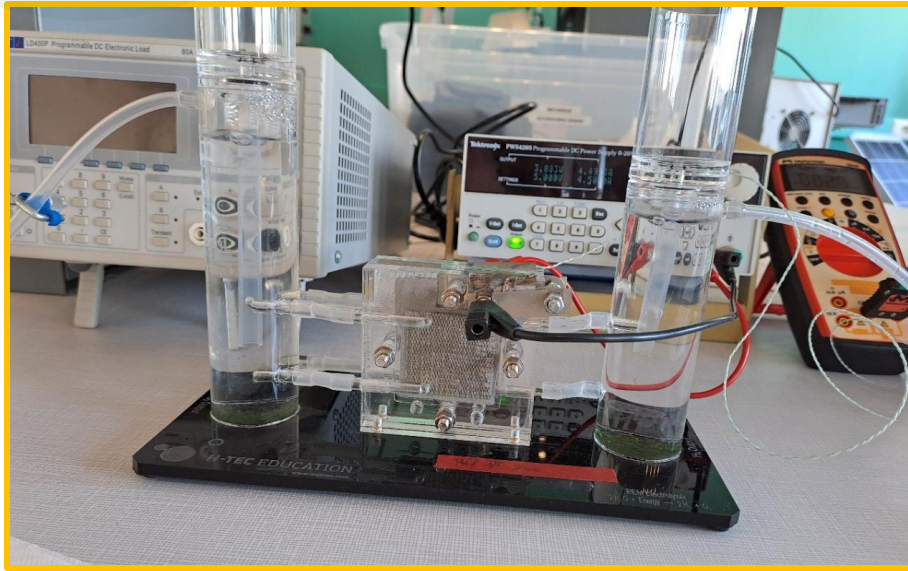


Dégradation de la surface active de l'électrolyseur PEM.

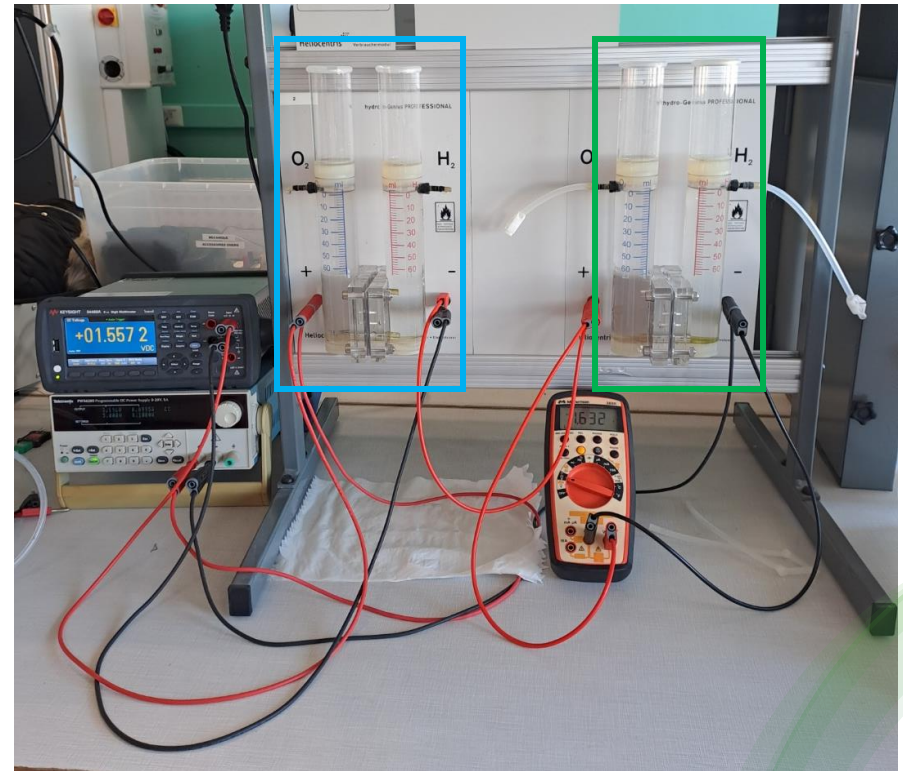
- **Dégradations chimiques** : décomposition intrinsèque du polymère (acide perfluorosulfoné → le Nafion)
 - o Par les oxydants
 - o Par la présence de cations métalliques
- **Dégradation thermique** : à cause de la température, l'hydratation de la membrane peut diminuer car la teneur en eau diminue.
- **Dégradations mécaniques** :
 - o Perforations
 - o Déchirures
 - o Fissures



Expérience n°1 : courbes de polarisation.

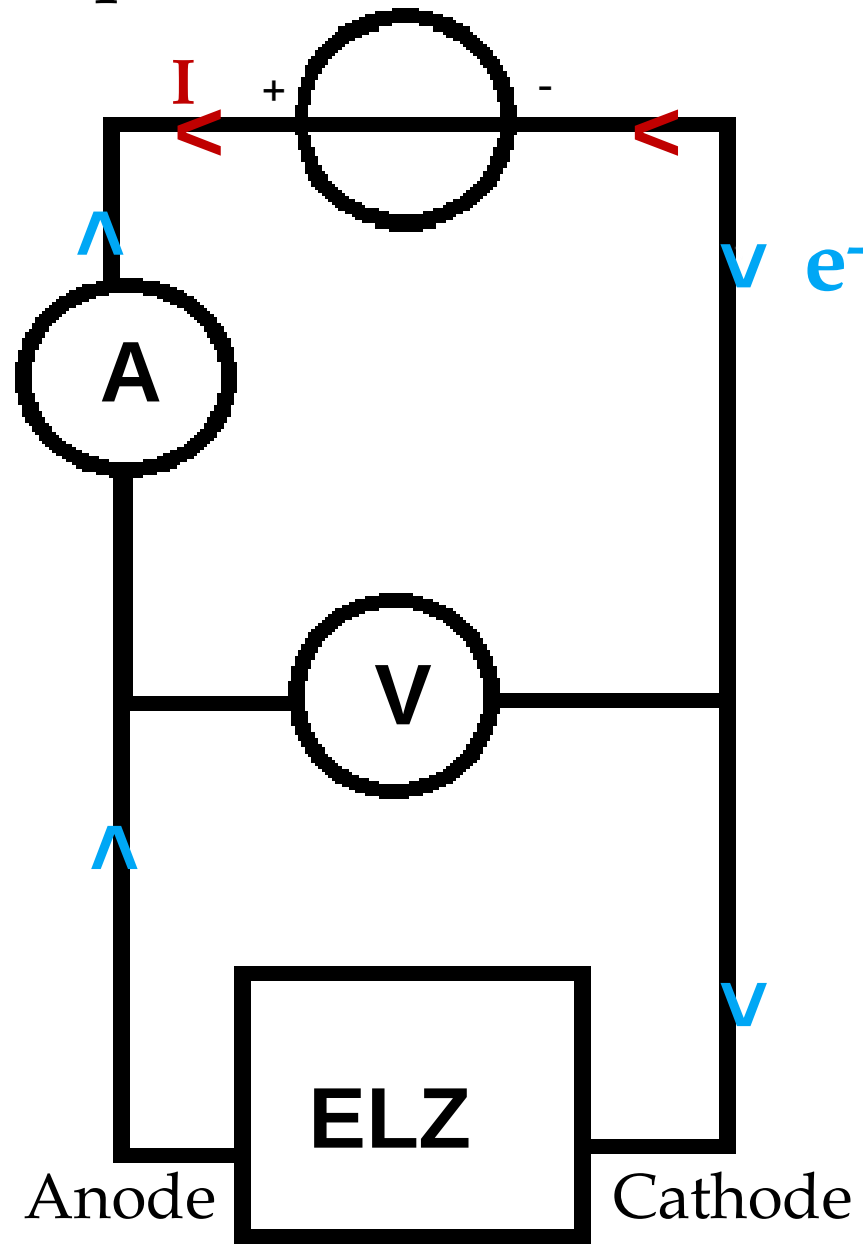
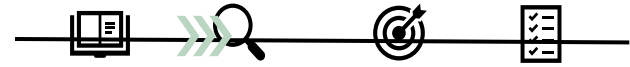


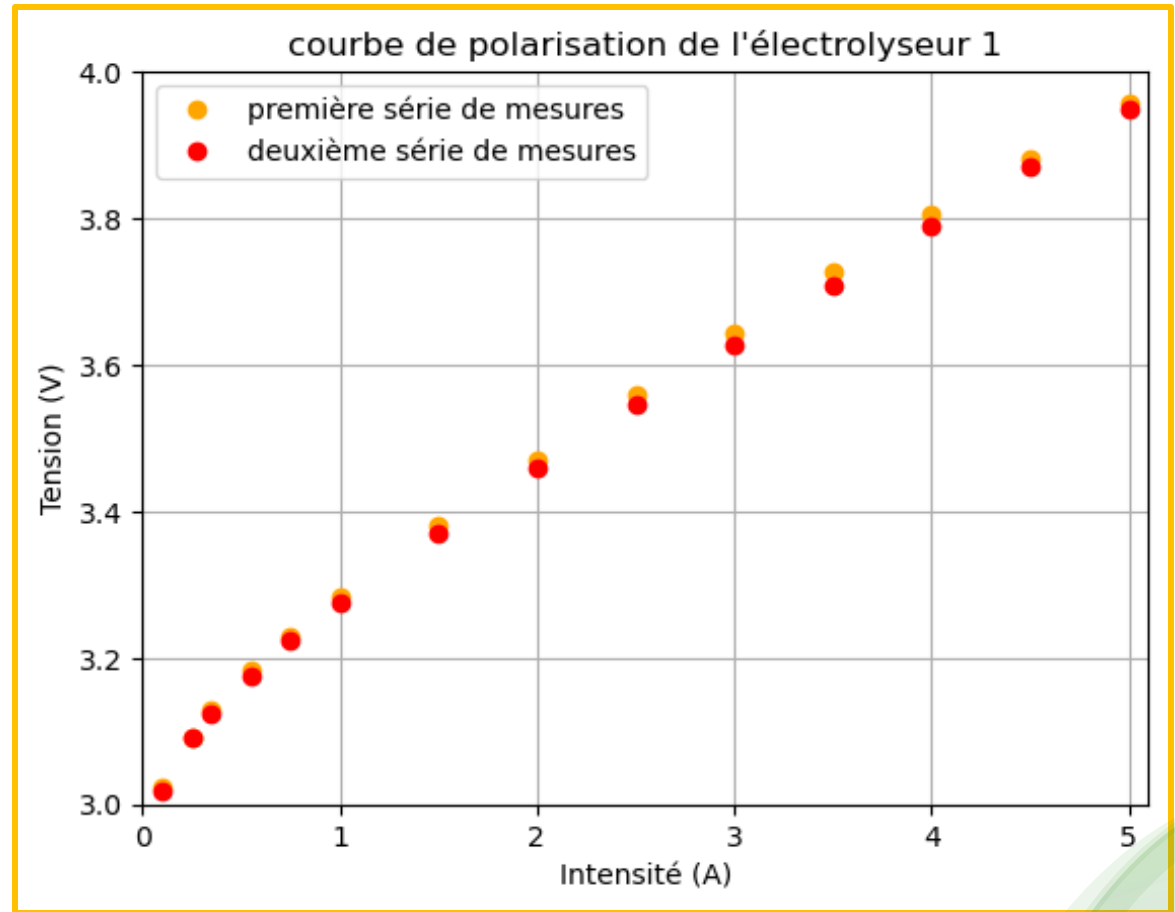
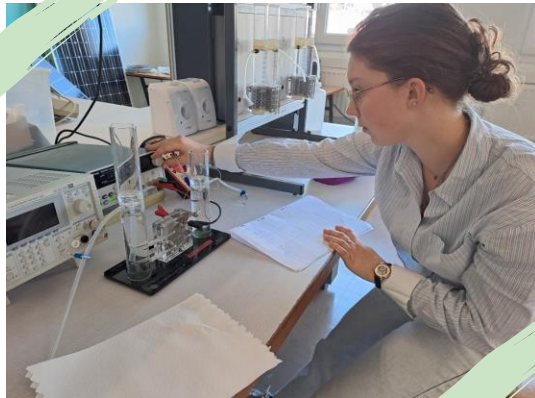
Electrolyseur récent, thermocouple, alimentation et multimètre (tension)



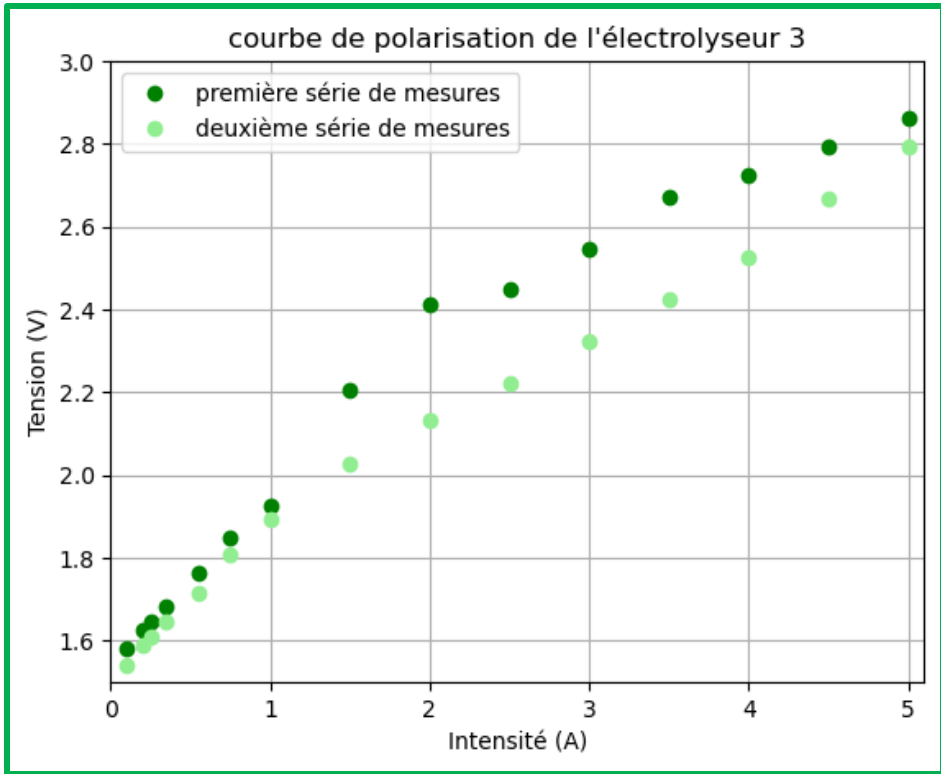
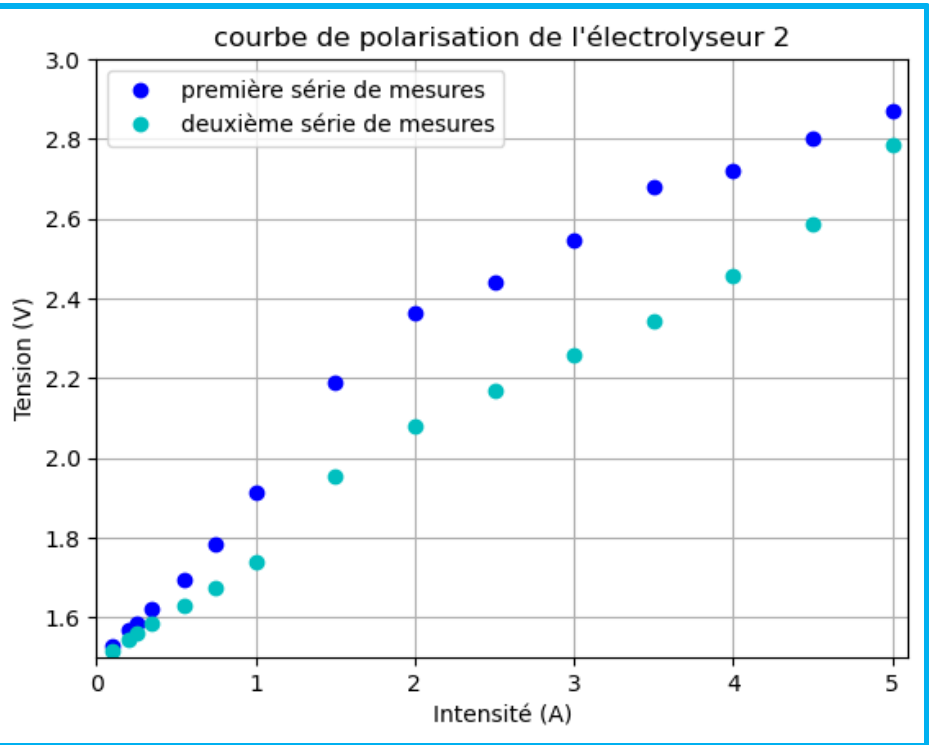
Electrolyseurs anciens, multimètres (tension), alimentation

➤ Schéma électrique :



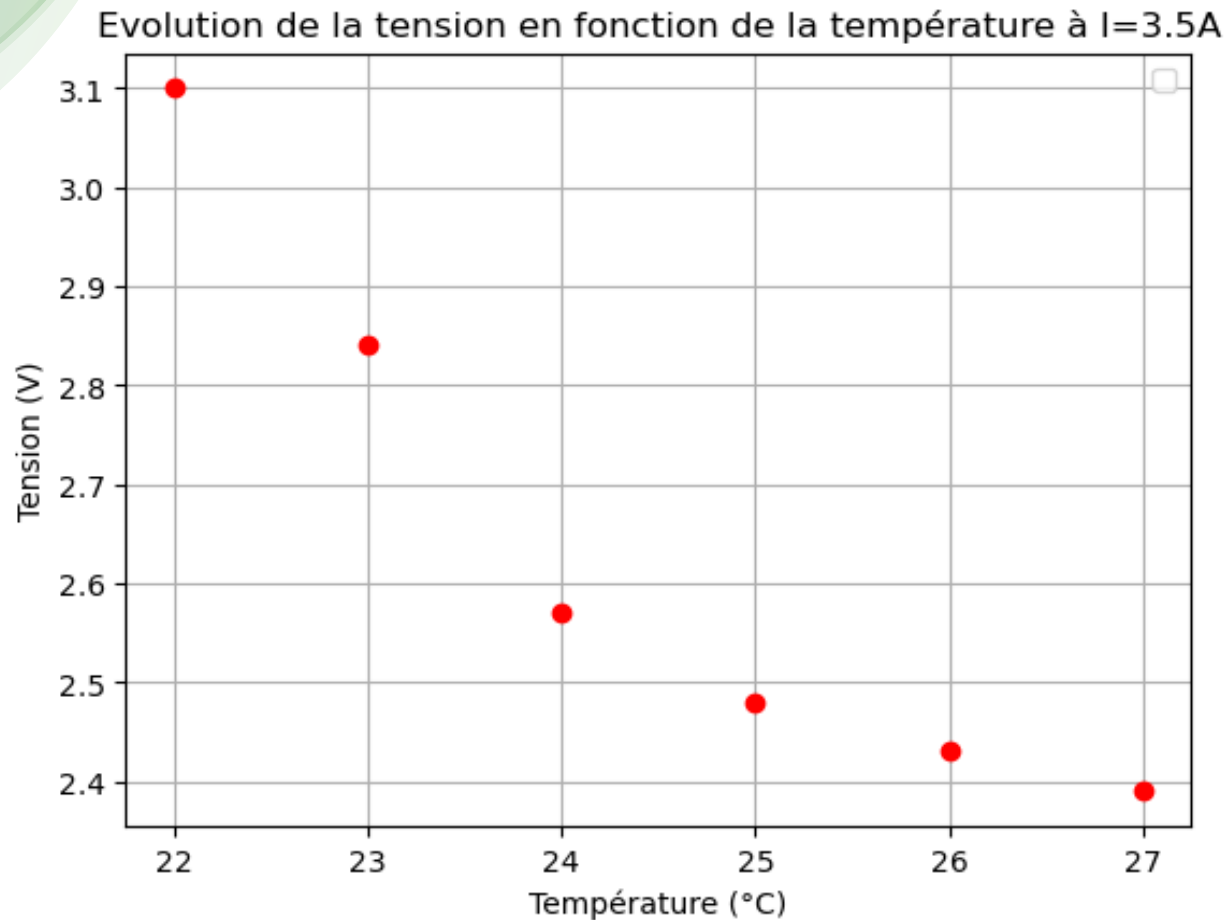


➤ La température n'a pas influencé les courbes de polarisation car les valeurs se superposent : pas d'hystérésis.



➤ La température a influencé les courbes de polarisation.

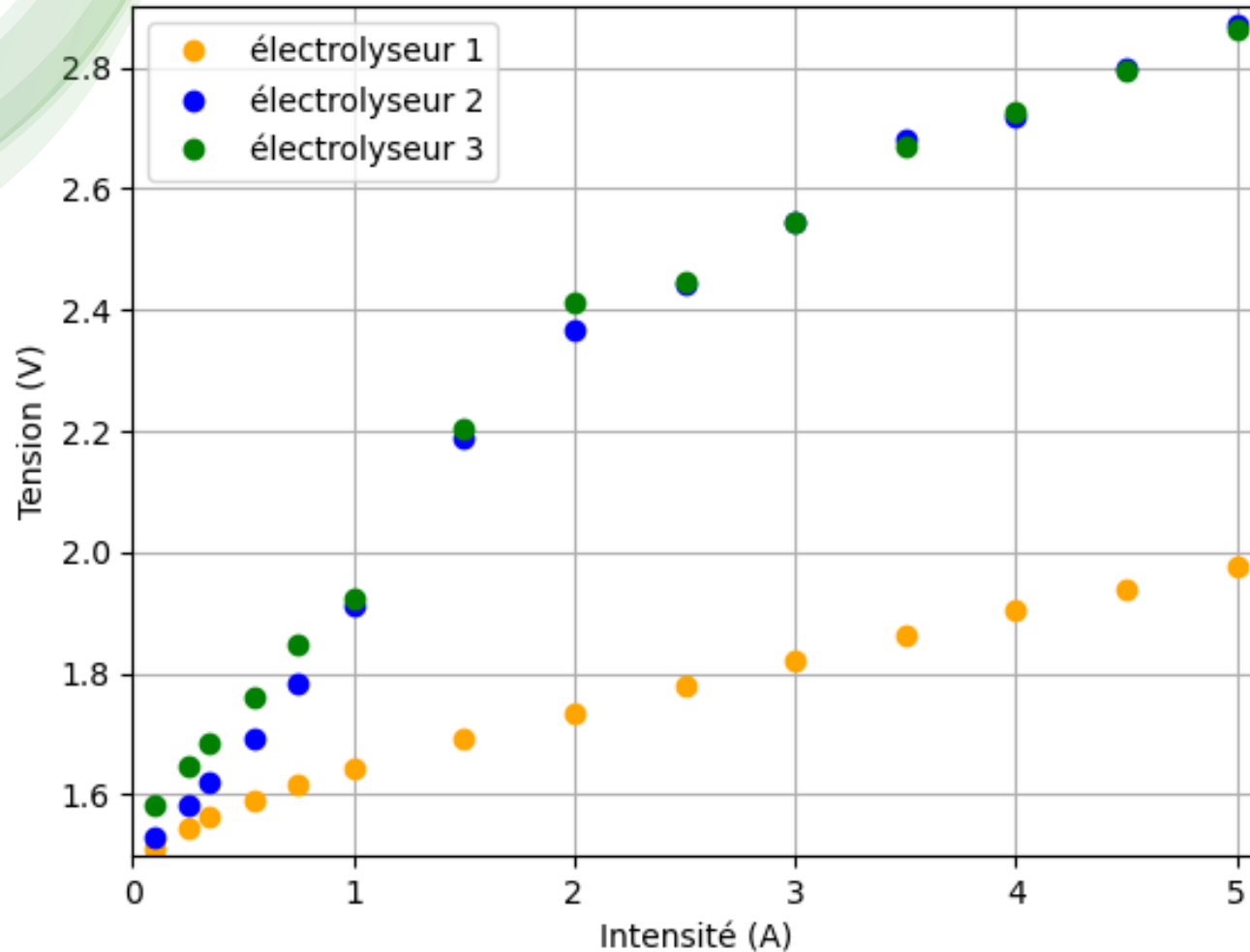
➤ Vérification de l'influence de la température sur les courbes de polarisation :



➤ Plus la température augmente et plus la tension diminue ce qui est cohérent avec les résultats précédents.

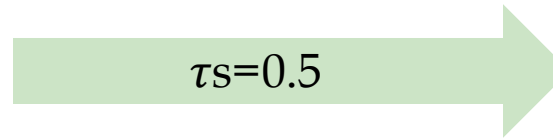
➤ Comparaison des 3 électrolyseurs :

superposition des courbes de polarisation des 3 électrolyseurs

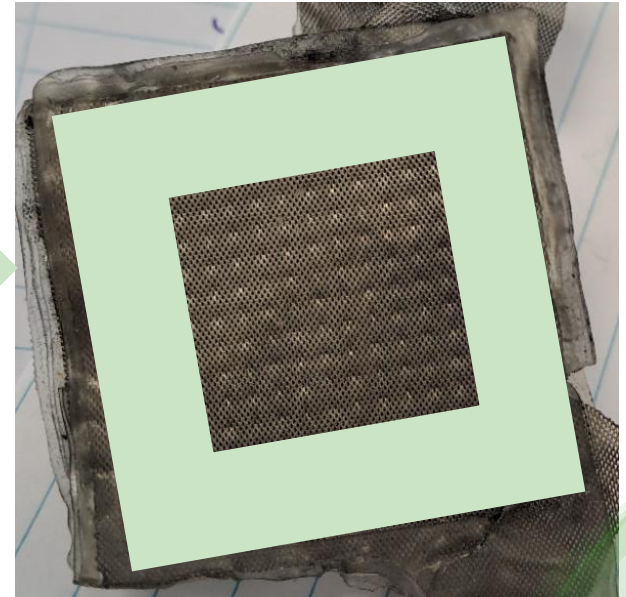


➤ Pour une même intensité, la tension de l'électrolyseur récent est plus faible ce qui est mieux pour le rendement.

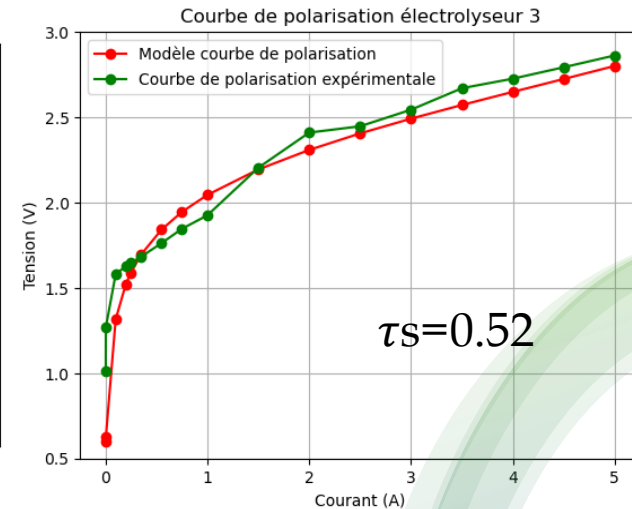
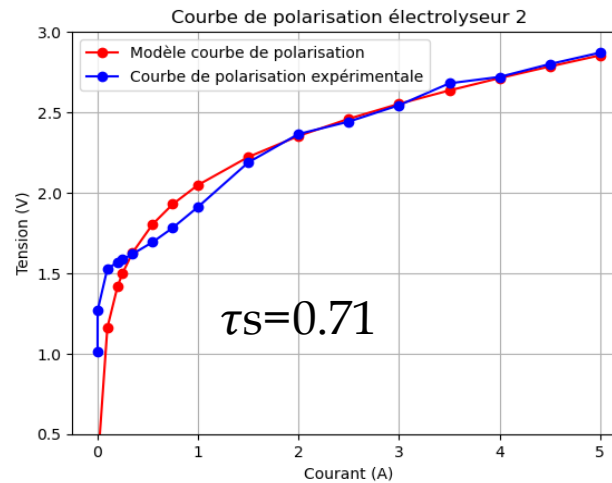
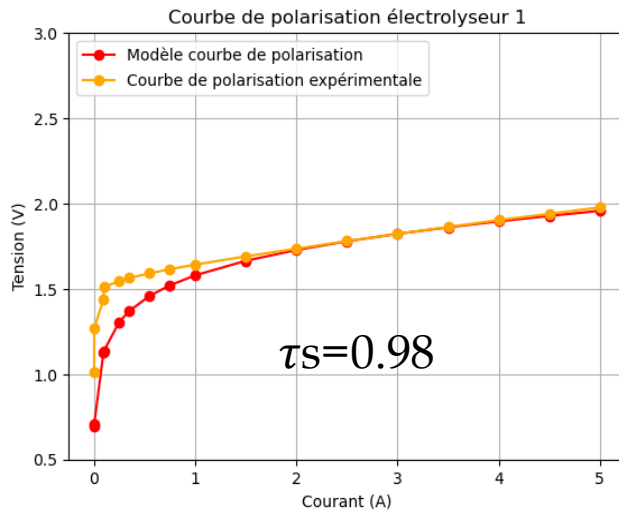
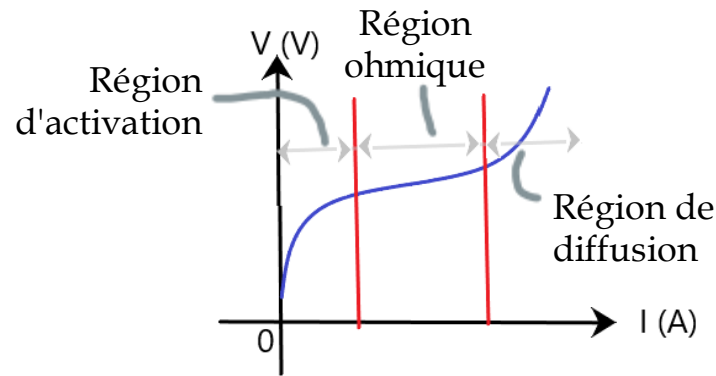
- Comparaison avec le modèle statique pour obtenir le taux de dégradation (τ_s) :



$$\tau_s = \frac{A(t)}{A_0}$$

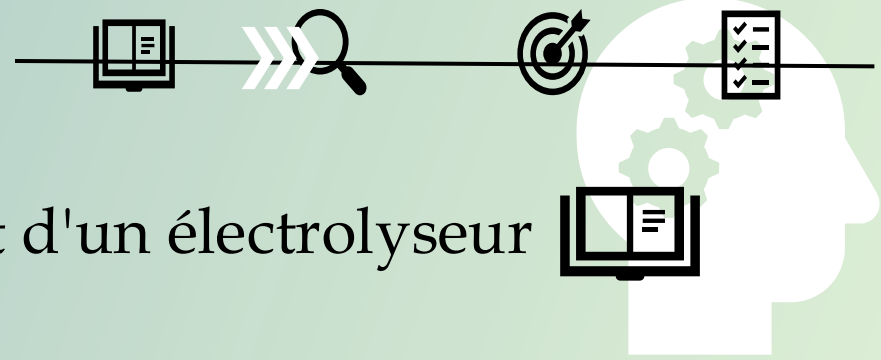


➤ Comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques à l'aide du modèle statique :



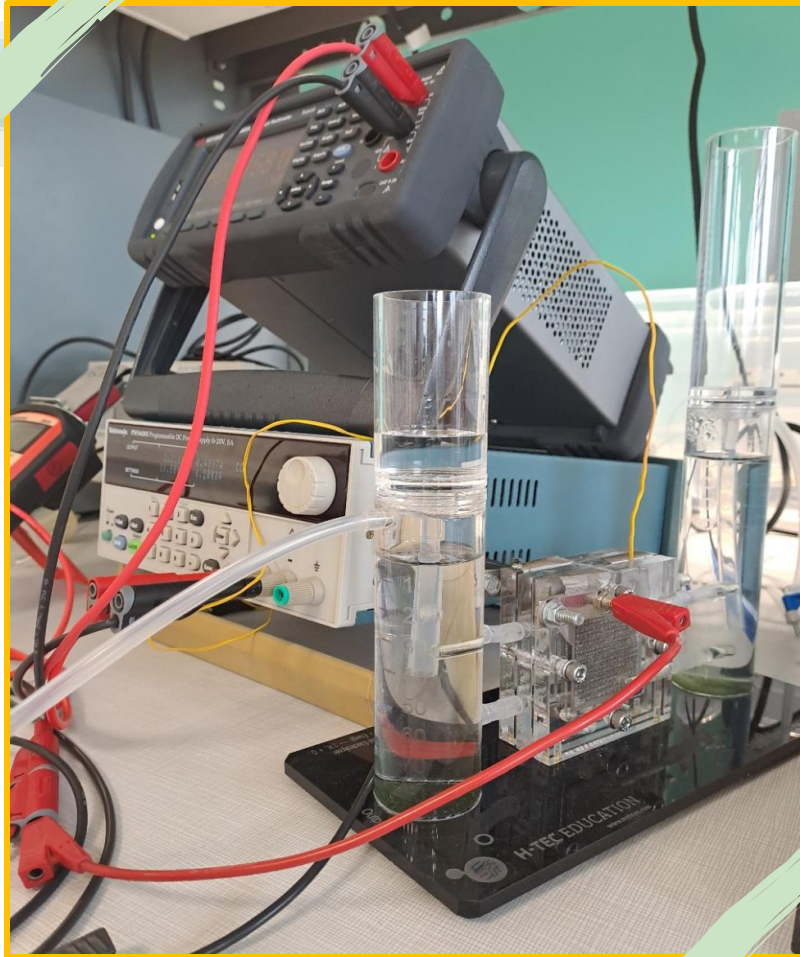
➤ La dégradation de la surface active est bien plus importante pour les électrolyseurs anciens.

Objectifs



- ☒ Comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur 
- ☒ Modéliser un électrolyseur en régime statique. 
- ☒ Obtenir une courbe de polarisation et repérer les différentes surtensions. 
- ☐ Observer l'impact de cette dégradation sur les courbes de polarisation et les courbes de rendement. 
- ☐ Conclure quant aux moyens d'y remédier. 

Expérience n°2 : courbes de rendement.

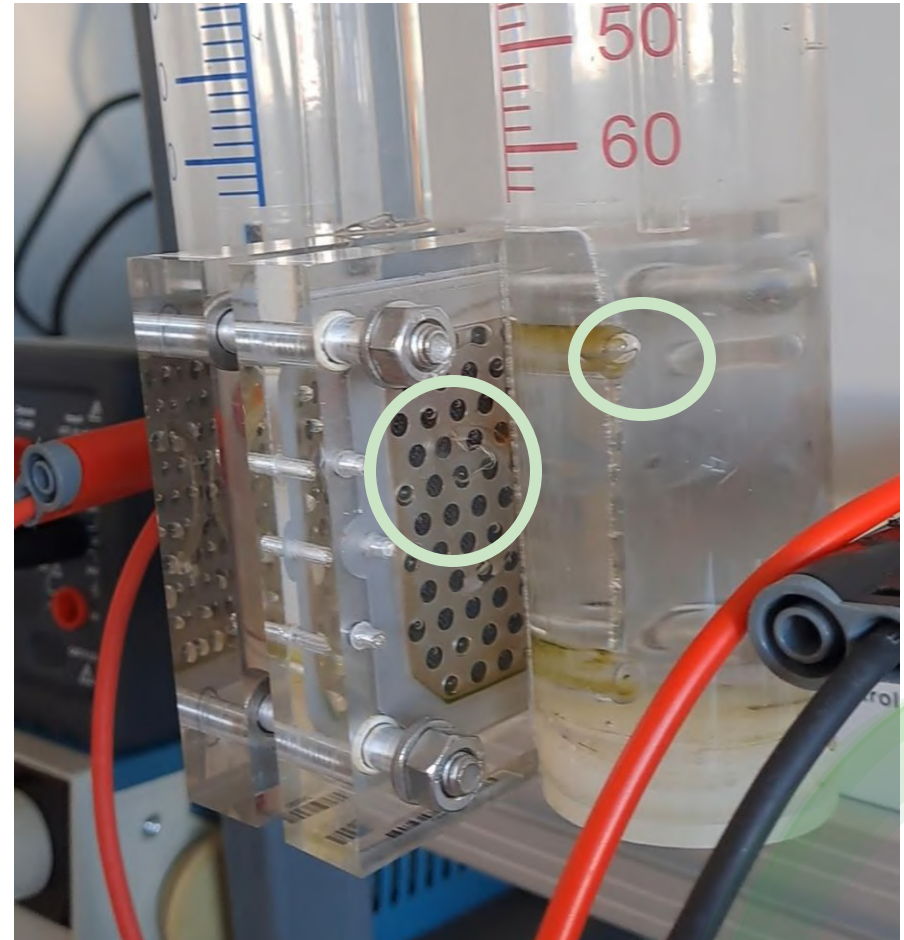
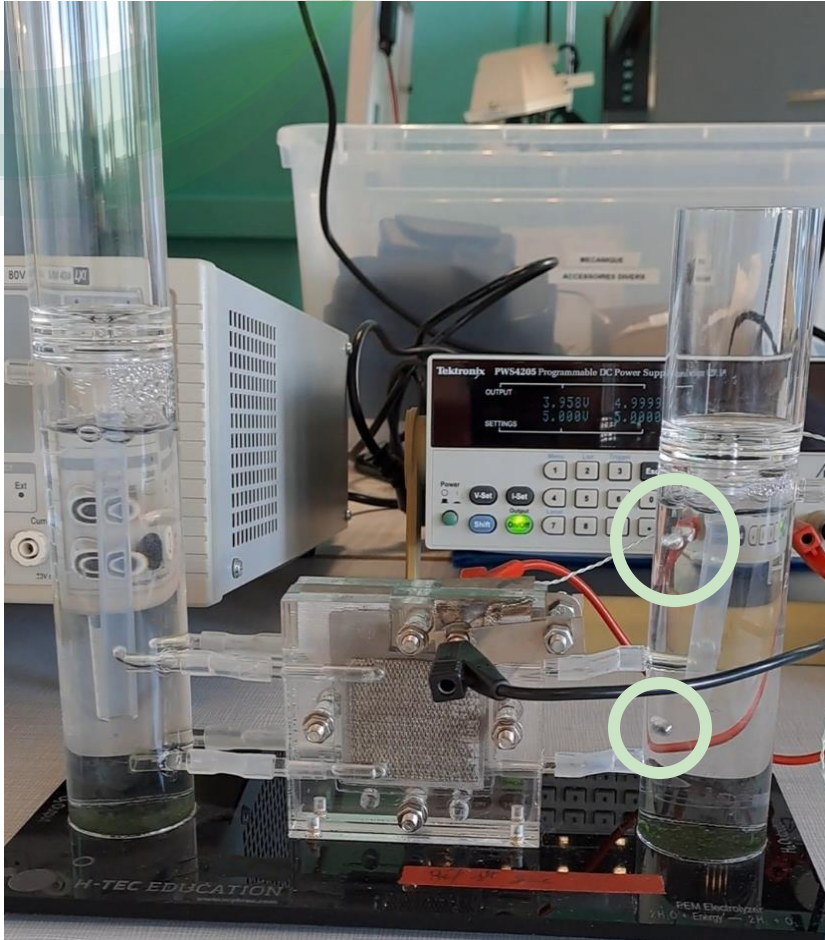


Electrolyseur récent, multimètre (tension), alimentation



Electrolyseur ancien, multimètre (tension), alimentation

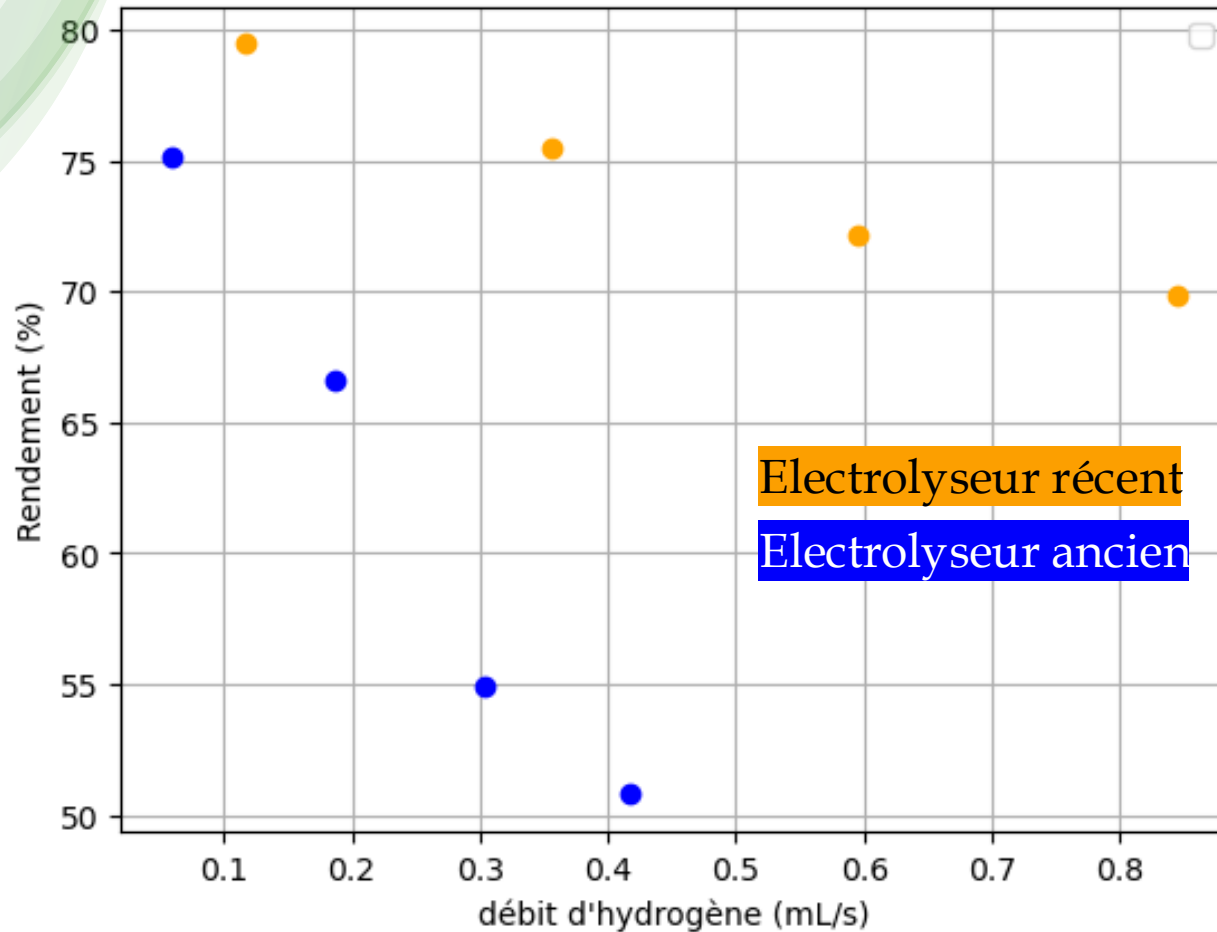
➤ Ce qu'il se passe au sein de l'électrolyseur :



○ : formation du dihydrogène

➤ Rendement en fonction du débit de dihydrogène :

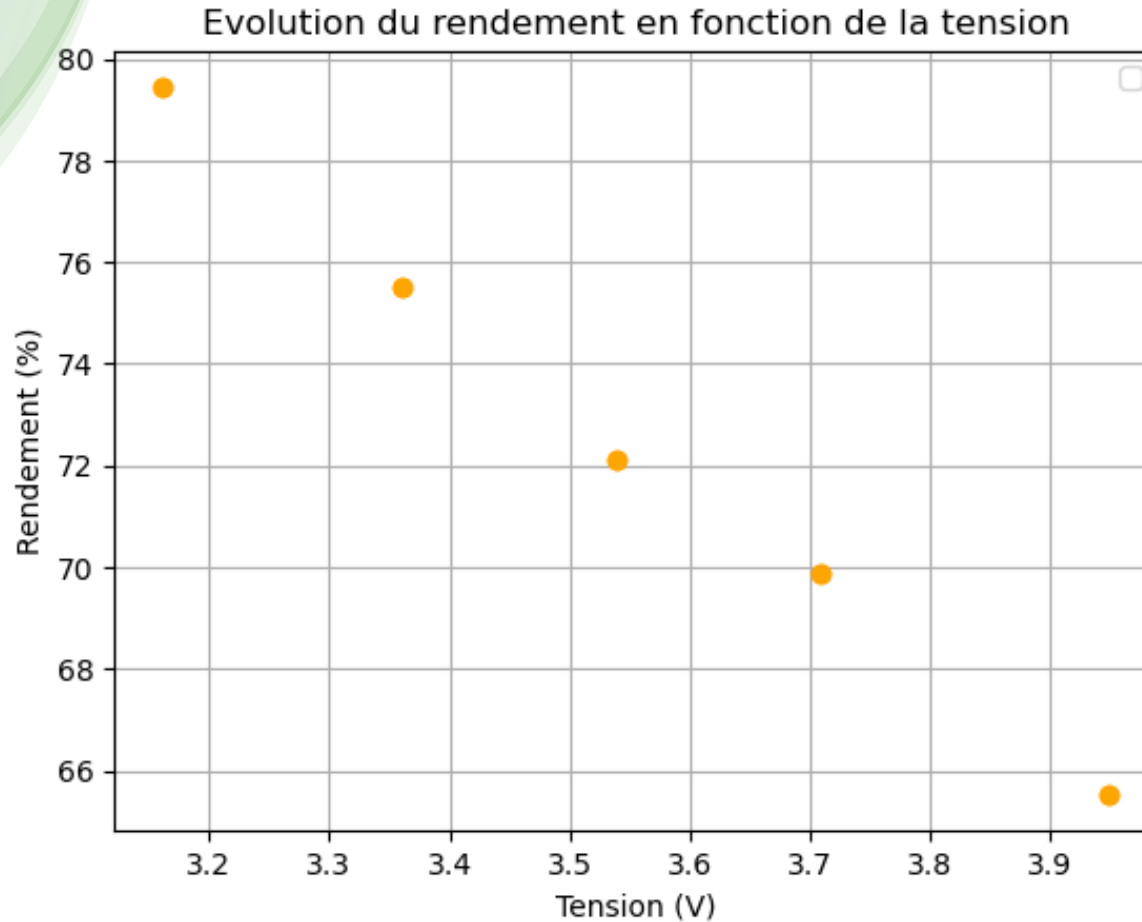
Evolution du rendement en fonction du débit d'hydrogène



➤ Plus le débit est important et plus le rendement diminue.

➤ L'électrolyseur récent a un rendement plus important comparé à l'électrolyseur ancien, pour un même débit de dihydrogène.

➤ Rendement en fonction de la tension :



- Plus la tension augmente et plus le rendement diminue.
- L'électrolyseur ne doit pas fonctionner dans la région de diffusion.

➤ Conclusion :

Ceci corrobore les résultats obtenus à la partie précédente :

- La surface active de l'électrolyseur récent est presque intacte. La réaction peut se faire sur toute la surface.
- La surface active de l'électrolyseur ancien est réduite d'environ 30%. La réaction est forcée à se faire sur un espace plus restreint.

Objectifs

- ✓ ☒ Comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur 
- ✓ ☒ Modéliser un électrolyseur en régime statique. 
- ✓ ☒ Obtenir une courbe de polarisation et repérer les différentes surtensions. 
- ✓ ☒ Observer l'impact de cette dégradation sur les courbes de polarisation et les courbes de rendement. 
- ☐ Conclure quant aux moyens d'y remédier. 

Comment limiter cette dégradation?

- Travailler dans un **intervalle de température adapté** (maximum entre 50°C et 80°C).



- Utiliser de **l'eau de haute pureté** : limiter l'occlusion des tubes ioniques.



- Travailler loin de **la région de diffusion.**



Objectifs

✓ Comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur

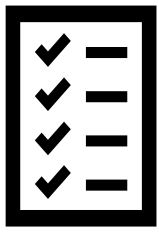
✓ Modéliser un électrolyseur en régime statique.

✓ Obtenir une courbe de polarisation et repérer les différentes surtensions.

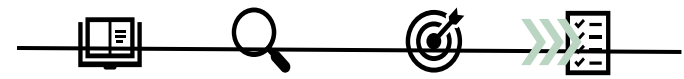
✓ Observer l'impact de cette dégradation sur les courbes de polarisation et les courbes de rendement.

✓ Conclure quant aux moyens d'y remédier.



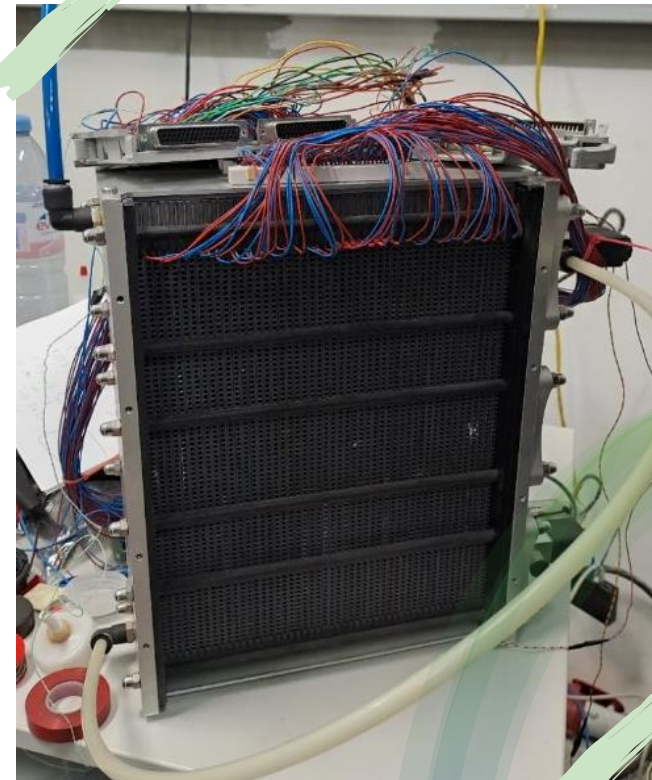


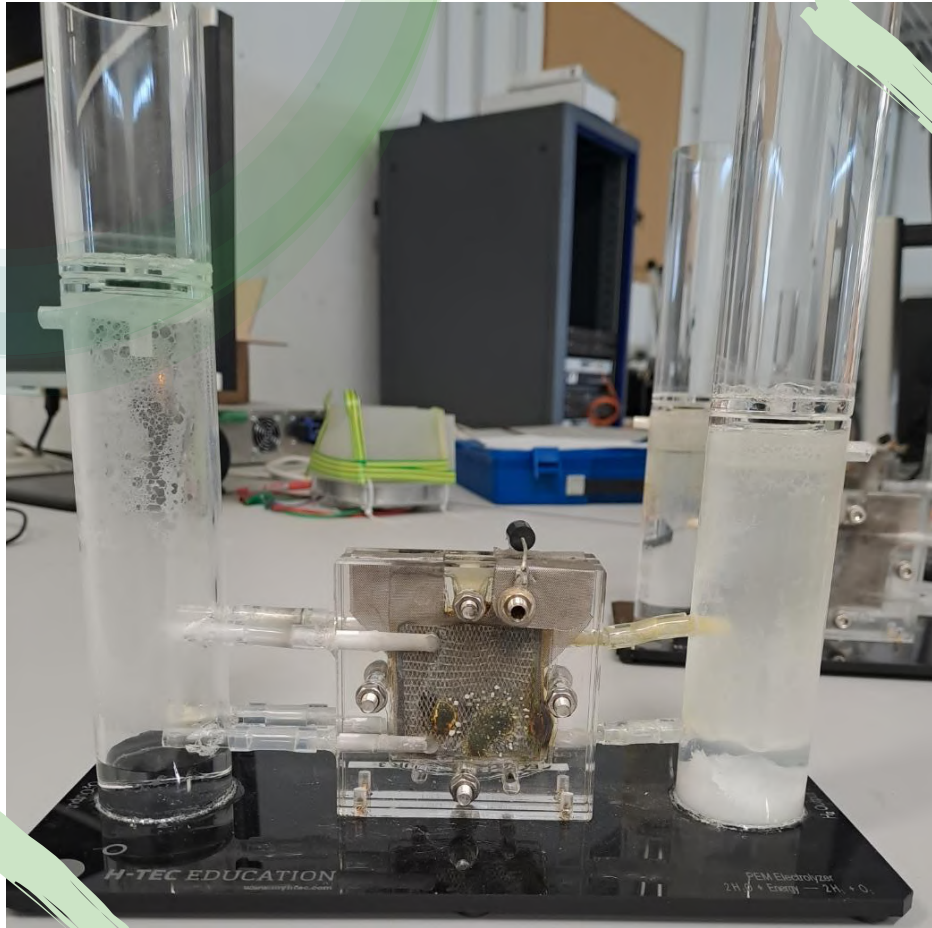
Conclusion



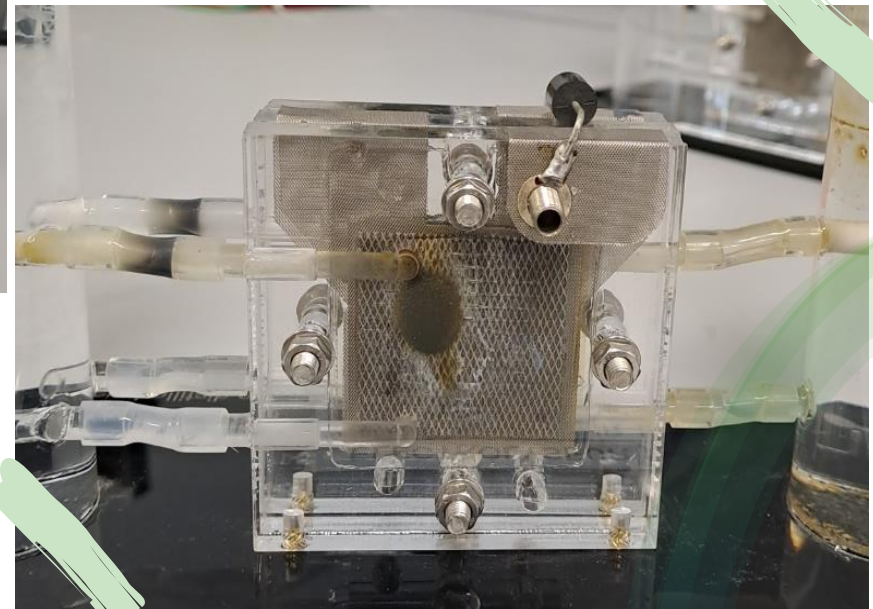
Dans quelle mesure les électrolyseurs PEM sont-ils amenés à se dégrader, quelles en sont les conséquences et comment y remédier ?

- La réaction ne se fait plus de façon optimale car la surface active est réduite.
- Membrane à préserver en respectant les conditions d'utilisation.
- Même problème avec la membrane dans les piles à combustible.





Electrolyseurs détruits
par l'utilisation.



Et pour notre drone?



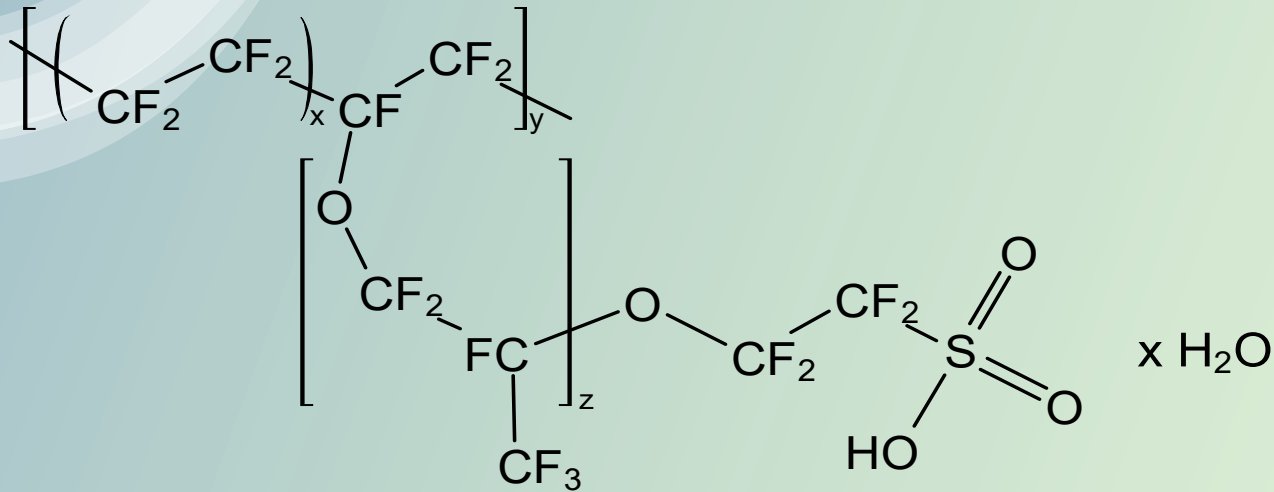
- Utilisation d'une pile à combustible pour utiliser le dihydrogène déjà produit.
- Limiter la dégradation de la membrane afin d'optimiser les performances d'une part et de limiter les coûts d'autre part.



Merci pour votre écoute!

Annexes

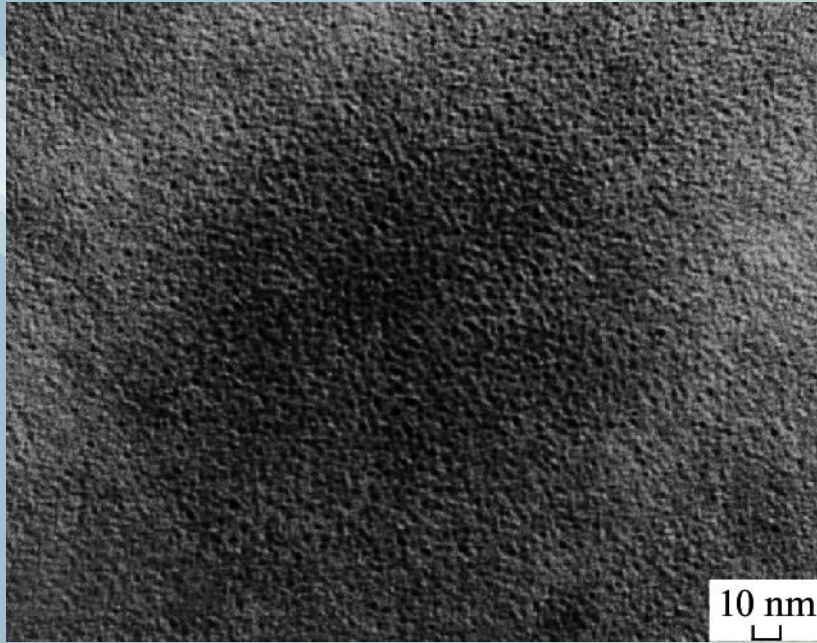
Le Nafion :



[3]: wikipedia

- Très bonne stabilité thermique et électrique
- Sa conductivité ionique augmente avec son taux d'hydratation
- Prix pour une membrane entre 171€ et 1628€

• Description microscopique du Nafion :



[5] : www.researchgate.net

- Membrane de Nafion hydratée vue au microscope électronique en transmission
- Domaines hydrophiles (plus sombre) et hydrophobes (plus claires)
- Echelle de 10nm : ordre de grandeur des chemins ioniques 1nm à 5nm
- Pas de structures cristallines nettes : nature amorphe et semi-cristalline du Nafion.

Domaines hydrophiles :

- Contient les groupements sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) + eau
- Fonction : transport des protons (H^+)
- Canal nanométrique (~2–5 nm)

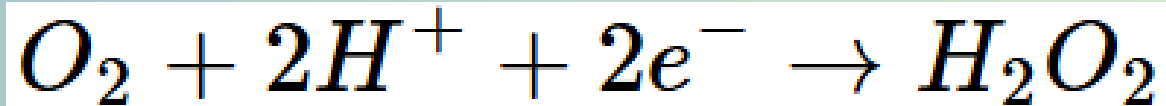
Domaines hydrophobes :

- Contient les composé de la chaîne fluorocarbonée
- Fonction : support mécanique, barrière aux gaz

- Réactions de la dégradation chimique :

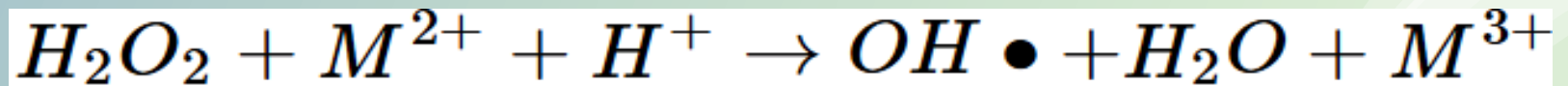
Par la présence d'oxydants :

→ Les radicaux **HO•** et **HOO•** dérivés du peroxyde d'hydrogène : oxydants très puissants



Par la présence de cations métalliques étrangers:

→ Ils proviennent de la corrosion des différents composants de l'électrolyseurs et de l'eau d'humidification. Ils favorisent la formation de radicaux hydroxyles.



• Programme courbes de polarisation : électrolyseur 1

```
import matplotlib.pyplot as plt

I1=[0.1,0.25,0.35,0.55,0.75,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0,4.5,5.0] #intensités allé (A)
V1=[3.023,3.091,3.128,3.182,3.230,3.284,3.381,3.471,3.560,3.644,3.726,3.806,3.880,3.956] #tensions allé (V)

I2=[5.0,4.5,4.0,3.5,3.0,2.5,2.0,1.5,1.0,0.75,0.55,0.35,0.25,0.1] #intensités retour (A)
V2=[3.950,3.870,3.789,3.709,3.628,3.545,3.460,3.370,3.276,3.223,3.176,3.124,3.090,3.019] #tensions retour (V)

V1b=[] #tensions aller divisées par 2
V2b=[] #tensions retour divisées par 2

def div_tensions_V1 (V1b):
    for i in range (len(V1)):
        V1b.append(V1[i]/2)
    return (V1b)

print (div_tensions_V1 (V1b))

def div_tensions_V2 (V2b):
    for j in range(len(V2)):
        V2b.append(V2[j]/2)
    return (V2b)
print (div_tensions_V2 (V2b))

#tracé des courbes non divisées par 2

plt.plot(I1,V1,'r:o',label='mesures aller') #V1b à la place de V1 pour divisée par 2
plt.plot(I2,V2,'b:o',label='mesures retour') #V2b à la place de V1 pour divisée par 2
plt.xlabel("Intensité (A)")
plt.xlim(0,5.1)
plt.ylim(3,4)
plt.ylabel("Tension (V)")
plt.title("courbe de polarisation de l'électrolyseur récent")
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```

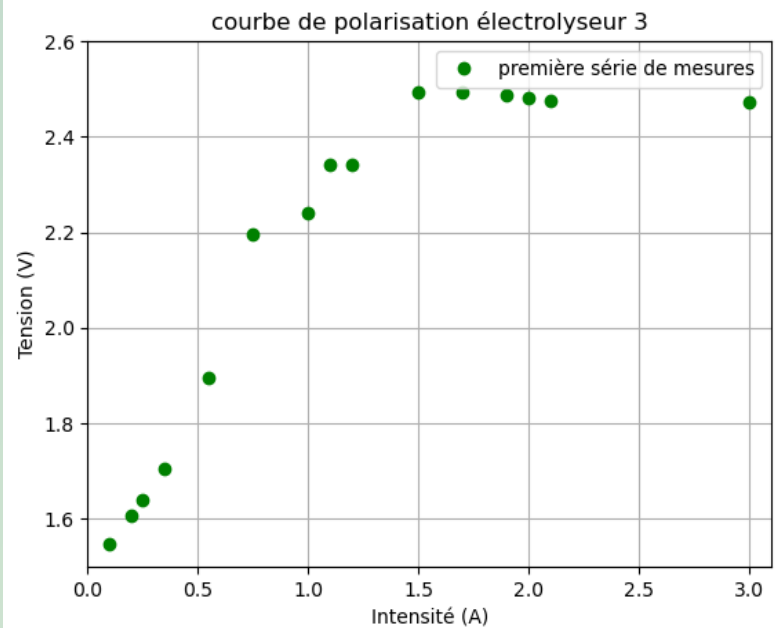
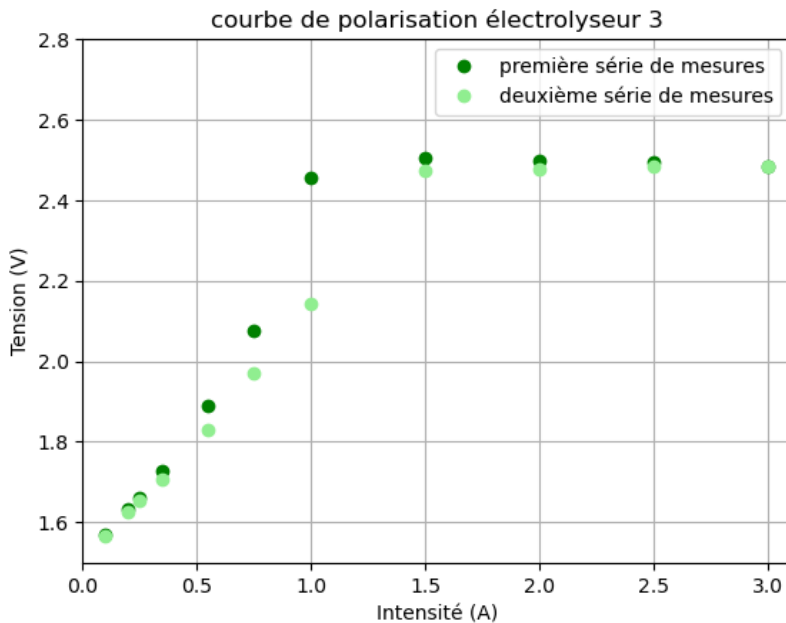
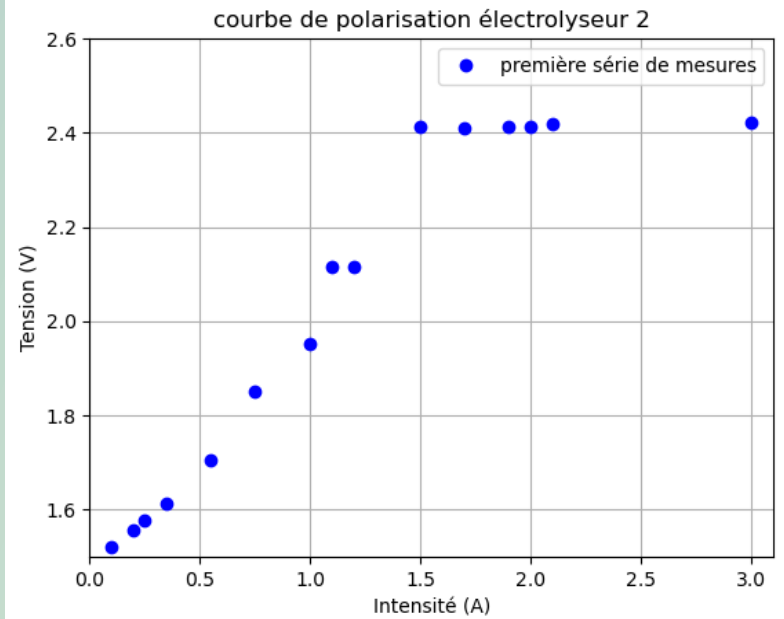
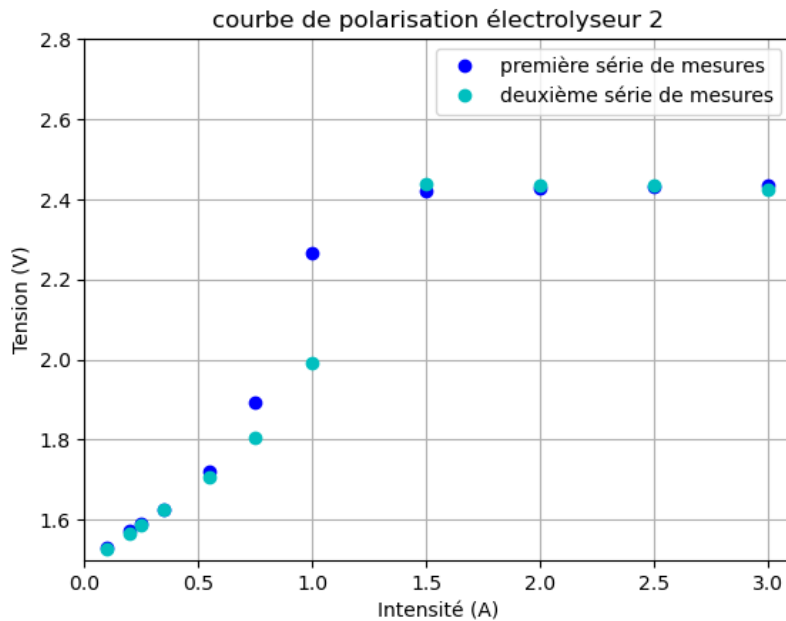
• Programme courbes de polarisation : électrolyseurs 2 et 3

```

5  @author: isalg
6  """
7
8  import matplotlib.pyplot as plt
9  import numpy as np
10
11  #electrolyseur bleu
12
13  I1=[0.1,0.20,0.25,0.35,0.55,0.75,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0,4.5,5] #intensités allé (A)
14  V1=[1.528,1.567,1.584,1.619,1.693,1.782,1.911,2.188,2.365,2.442,2.544,2.680,2.720,2.80,2.871] #tensions allé (V)
15
16  I2=[5.4.5,4.3.5,3.0,2.5,2.0,1.5,1.0,0.75,0.55,0.35,0.25,0.2,0.1] #intensités retour (A)
17  V2=[2.787,2.587,2.458,2.342,2.256,2.170,2.081,1.952,1.740,1.675,1.629,1.583,1.558,1.545,1.514] #tensions retour (V)
18
19
20
21  plt.plot(I1,V1,'bo',label='première série de mesures')
22  plt.plot(I2,V2,'co',label='deuxième série de mesures')
23  plt.xlabel("Intensité (A)")
24  plt.xlim(0,5.1)
25  plt.ylim(1.5,3)
26  plt.ylabel("Tension (V)")
27  plt.title("courbe de polarisation de l'électrolyseur 2") #ancien
28  plt.legend()
29  plt.grid()
30  plt.show()
31
32  #electrolyseur vert
33
34  I1=[0.1,0.20,0.25,0.35,0.55,0.75,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0,4.5,5.0] #intensités allé (A)
35  V1=[1.581,1.626,1.646,1.683,1.762,1.846,1.925,2.204,2.410,2.447,2.544,2.670,2.726,2.793,2.862] #tensions allé (V)
36
37  I2=[5.0,4.5,4.0,3.5,3.0,2.5,2.0,1.5,1.0,0.75,0.55,0.35,0.25,0.2,0.1] #intensités retour (A)
38  V2=[2.795,2.667,2.524,2.423,2.322,2.220,2.130,2.026,1.891,1.808,1.712,1.647,1.609,1.589,1.541] #tensions retour (V)
39
40
41
42  plt.plot(I1,V1,'go',label='première série de mesures')
43  plt.plot(I2,V2,'o',color='lightgreen',label='deuxième série de mesures')
44  plt.xlabel("Intensité (A)")
45  plt.xlim(0,5.1)
46  plt.ylim(1.5,3)
47  plt.ylabel("Tension (V)")
48  plt.title("courbe de polarisation de l'électrolyseur 3") #encore plus ancien
49  plt.legend()
50  plt.grid()
51  plt.show()

```

• Expériences ratées pour les électrolyseurs anciens :



- Programme courbe de la tension en fonction de la température :

```
5  @author: isalg
6  """
7
8  import matplotlib.pyplot as plt
9
10 V=[3.1,2.84,2.57,2.48,2.43,2.39]
11
12 T=[22,23,24,25,26,27]
13
14 #tension en fonction de la température
15
16 plt.plot(T,V,'ro')
17
18 plt.xlabel("Température (°C)")
19
20 plt.ylabel("Tension (V)")
21 plt.title("Evolution de la tension en fonction de la température à I=3.5A")
22 plt.legend()
23 plt.grid()
24 plt.show()
25
```

• Programme superposition des courbes de polarisation :

```
5  @author: isalg
6  """
7  import matplotlib.pyplot as plt
8
9  I=[0.1,0.25,0.35,0.55,0.75,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4,4.5,5]
10
11  V_n=[1.5115, 1.5455, 1.564, 1.591, 1.615, 1.642, 1.6905, 1.7355, 1.78, 1.822, 1.863, 1.903, 1.94, 1.978]
12
13  V_a=[1.528,1.584,1.619,1.693,1.782,1.911,2.188,2.365,2.442,2.544,2.680,2.720,2.80,2.871]
14
15  V_aa=[1.581,1.646,1.683,1.762,1.846,1.925,2.204,2.410,2.447,2.544,2.670,2.726,2.793,2.862]
16
17  plt.plot(I,V_n,'o',color='orange',label='électrolyseur 1')
18  plt.plot(I,V_a,'bo',label='électrolyseur 2')
19  plt.plot(I,V_aa,'go',label='électrolyseur 3')
20  plt.xlabel("Intensité (A)")
21  plt.xlim(0,5.1)
22  plt.ylim(1.5,2.9)
23  plt.ylabel("Tension (V)")
24  plt.title("superposition des courbes de polarisation des 3 électrolyseurs")
25  plt.legend()
26  plt.grid()
27  plt.show()
28
```


- Modèle statique :

$$V_{\text{cellule}} = V_{\text{réversible}} + V_{\text{activation}} + V_{\text{ohmic}} + V_{\text{diffusion}}$$

- Modèle statique + taux de dégradation de la surface active :

$$V_{\text{cellule}} = 1.23 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I_{\text{cell}}}{j_0 \times A_0 \times \tau_s}\right) + \frac{e}{\sigma \times A_0 \times \tau_s} \times I_{\text{cell}} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(1 - \frac{I_{\text{cell}}}{\underline{I_{\text{lim}}} \times A_0 \times \tau_s}\right)$$

• Formules :

$$V_{\text{cellule}} = V_{\text{réversible}} + V_{\text{activation}} + V_{\text{ohmic}} + V_{\text{diffusion}}$$

$$V_{\text{réversible}} = 1.23V$$

$$V_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I_{\text{cell}}}{I_0}\right) = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I_{\text{cell}}}{J_0 \times A(t)}\right)$$

$$V_{\text{ohmic}} = R_s \times I_{\text{cell}} = \frac{e}{\sigma \times A(t)} \times I_{\text{cell}}$$

$$V_{\text{diff}} = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(1 - \frac{I_{\text{cell}}}{I_{\text{lim}}}\right) = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(1 - \frac{I_{\text{cell}}}{J_{\text{lim}} \times A(t)}\right)$$

$$\tau_s = \frac{A(t)}{A_0}$$

- $I_0 = J_0 \times A(t)$
- I_{cell} : Courant fourni à l'électrolyseur.
- $A(t)$: Surface active de l'électrolyseur en fonction du temps.
- α : Coefficient de transfert de charges $\rightarrow 0 < \alpha \leq 1$ (Ce coefficient est déterminé par une méthode algorithmique d'ajustement des courbes tel que l'algorithme génétique ou la méthode des carrés)
- J_0 : Densité de courant d'échange (A/cm^2) $\rightarrow$ il dépend des matériaux utilisés pour la cathode et pour l'anode (même méthode).
- $R_s = e/(\sigma \times A(t))$: Résistance de l'électrolyseur
- e : Épaisseur de la membrane
- σ : Conductivité de la membrane. Elle dépend du taux d'hydratation de la membrane.
- $I_{\text{lim}} = J_{\text{lim}} \times A(t)$: courant limite
- J_{lim} : Densité de courant limite (A/cm^2) $\rightarrow$ il dépend des matériaux utilisés pour la cathode et pour l'anode (Ce coefficient est déterminé par une méthode algorithmique d'ajustement des courbes tel que l'algorithme génétique ou la méthode des carrés)
- On met un - devant l'expression car $\ln < 0$ or $V_{\text{diff}} > 0$ car dans une cellule électrolytique, les surtensions s'ajoutent au potentiel réversible.

• Programme comparaison des courbes expérimentales et théoriques :

```

5  @author: isalg
6  """
7  import numpy as np
8  import matplotlib.pyplot as plt
9
10 def comparaison_courbe_polarisation(I, Vcell_exp, alpha_an, alpha_cath, j0_an, j0_cath, ts, tm, Nbre_cell, titre):
11     # Constants
12     T = 273.15 + 25 # Temperature en K
13     lamda = 16 # Taux d'hydratation de la membrane compris entre 14 et 22
14     e = 50.8e-4 # Epaisseur de la membrane en cm
15     A = 16 # Surface active initiale de la membrane en cm
16     j_lim = 1.0796875 # Densité limite de courant [A/cm^2]
17     R = 8.314 # Constante des GP [J/(mol*K)]
18     n = 2 # Nombre d'électrons échangés
19     F = 96485.332 # Constante de Faraday [C/mol]
20     P_H2 = 1 # Pression d'hydrogène [bar]. On suppose P_H2=P_O2=P0=1bar
21     tr = tm / ts
22
23     # Paramètres dérivés
24     j0 = (j0_an**(alpha_cath / (alpha_an + alpha_cath))) * (j0_cath**(alpha_an / (alpha_an + alpha_cath))) # Densité de courant d'échange
25     alpha = (alpha_an * alpha_cath) / (alpha_an + alpha_cath) # Coefficient de transfert de charges
26     K_H2 = 6.6e-8 * np.exp(-21030 / (R * T))
27     In = (n * F * P_H2 * K_H2 * A) / (tm * e)
28     Z = (R * T) / (n * F * alpha)
29     con = (0.005139 * lamda - 0.00326) * np.exp(1268 * (1 / 303 - 1 / T)) # Conductivité
30     Vrev = 1.23 # Potentiel réversible
31     Rs = (tr * e) / (A * con) # Résistance de l'électrolyseur
32
33     # Initialisation des tableaux (création de nouveaux tableaux remplis de 0)
34     V_activation = np.zeros_like(I)
35     V_diff = np.zeros_like(I)
36     V_ohmic = np.zeros_like(I)
37     Vcell = np.zeros_like(I)
38
39     for k in range(len(I)):
40         if I[k] < j_lim * ts * A: # j_lim*ts*A=Ilim le courant limite
41             V_activation[k] = Z * np.log((I[k] + In) / (j0 * ts * A))
42             V_diff[k] = -Z * np.log(1 - (I[k] / (j_lim * ts * A)))
43             V_ohmic[k] = Rs * I[k]
44             Vcell[k] = Nbre_cell * (Vrev + V_ohmic[k] + V_activation[k] + V_diff[k])
45         else:
46             print(f" Attention : le courant dépasse la valeur limite à I = {I[k]:.6f} ")
47             V_activation[k] = Z * np.log(I[k] / (j0 * ts * A))
48             V_diff[k] = np.nan
49             V_ohmic[k] = Rs * I[k]
50             Vcell[k] = np.nan
51
52     # Tracé de la courbe
53     plt.plot(I, Vcell/2, 'ro-', label='Modèle courbe de polarisation')
54     plt.plot(I, Vcell_exp/2, 'o-', color='orange', label='Courbe de polarisation expérimentale')
55     plt.title(titre)
56     plt.xlabel('Courant (A)')
57     plt.ylabel('Tension (V)')
58     plt.ylim(0.5, 3)
59     plt.grid(True)
60     plt.legend(loc='upper left')
61     plt.show()

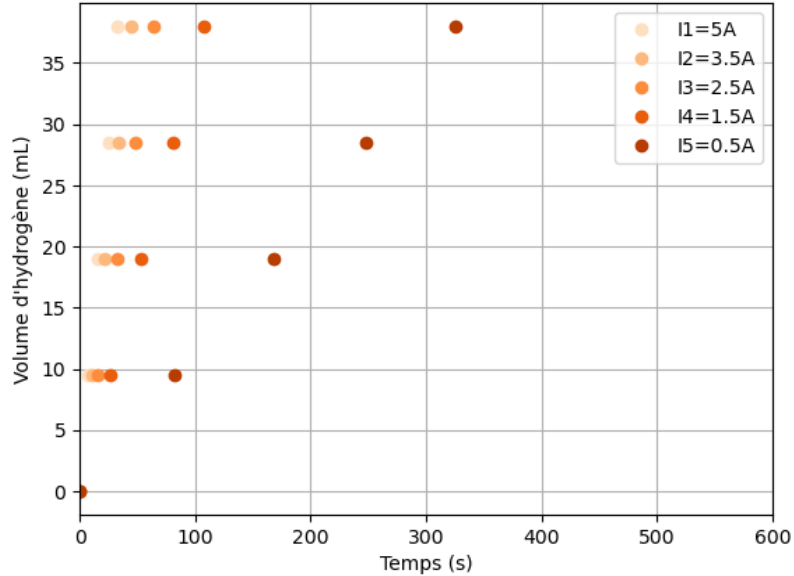
```

• Valeurs rentrées dans le programme précédent :

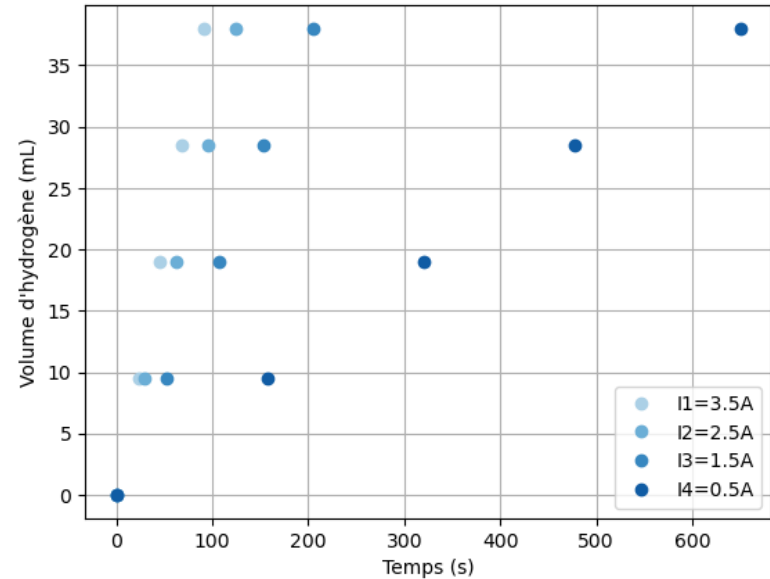
	Electrolyseur 1	Electrolyseur 2	Electrolyseur 3
I (Intensité)	[0.0024, 0.0033, 0.0949, 0.1, 0.25, 0.35, 0.55, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0]	[0.0024, 0.0033, 0.1, 0.25, 0.35, 0.55, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0]	[0.0024, 0.0033, 0.1, 0.25, 0.35, 0.55, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0]
Vcell_exp (Tension expérimentale de la cellule)	[2.03, 2.538, 2.88, 3.023, 3.091, 3.128, 3.182, 3.230, 3.284, 3.381, 3.471, 3.560, 3.644, 3.726, 3.806, 3.880, 3.956]	[1.015, 1.269, 1.528, 1.567, 1.584, 1.619, 1.693, 1.782, 1.911, 2.188, 2.365, 2.442, 2.544, 2.680, 2.720, 2.80, 2.871]	[1.017, 1.279, 1.581, 1.626, 1.646, 1.683, 1.762, 1.846, 1.925, 2.204, 2.410, 2.447, 2.544, 2.670, 2.726, 2.793, 2.862]
alpha_an (Coefficient de transfert de charges à l'anode)	0.4099	0.2099	0.2499
alpha_cath (Coefficient de transfert de charges à la cathode)	0.801239	0.0401239	0.0501239
j0_an (Densité de courant d'échange à l'anode)	3.2e-9	3.2e-9	3.2e-9
j0_cath (Densité de courant d'échange à la cathode)	0.20996456	0.20996456	0.20996456
ts (Taux de dégradation de la surface active)	1 (A(t)=A0 l'électrolyseur n'a pas perdu de surface active)	0.7 (A(t)=0.7*A0 l'électrolyseur a perdu aux alentours de 30% de sa surface active)	0.5 (A(t)=0.5*A0 l'électrolyseur a perdu aux alentours de 50% de sa surface active) -> Cet électrolyseur est presque inutilisable
Nbre_cell (Nombre de cellules dans l'électrolyseur)	2 (il faut donc diviser les tensions par 2)	1	1
titre (Titre du graphique)	"Courbe de polarisation électrolyseur 1"	"Courbe de polarisation électrolyseur 2"	"Courbe de polarisation électrolyseur 3"

• Courbes du volume de dihydrogène produit en fonction du temps

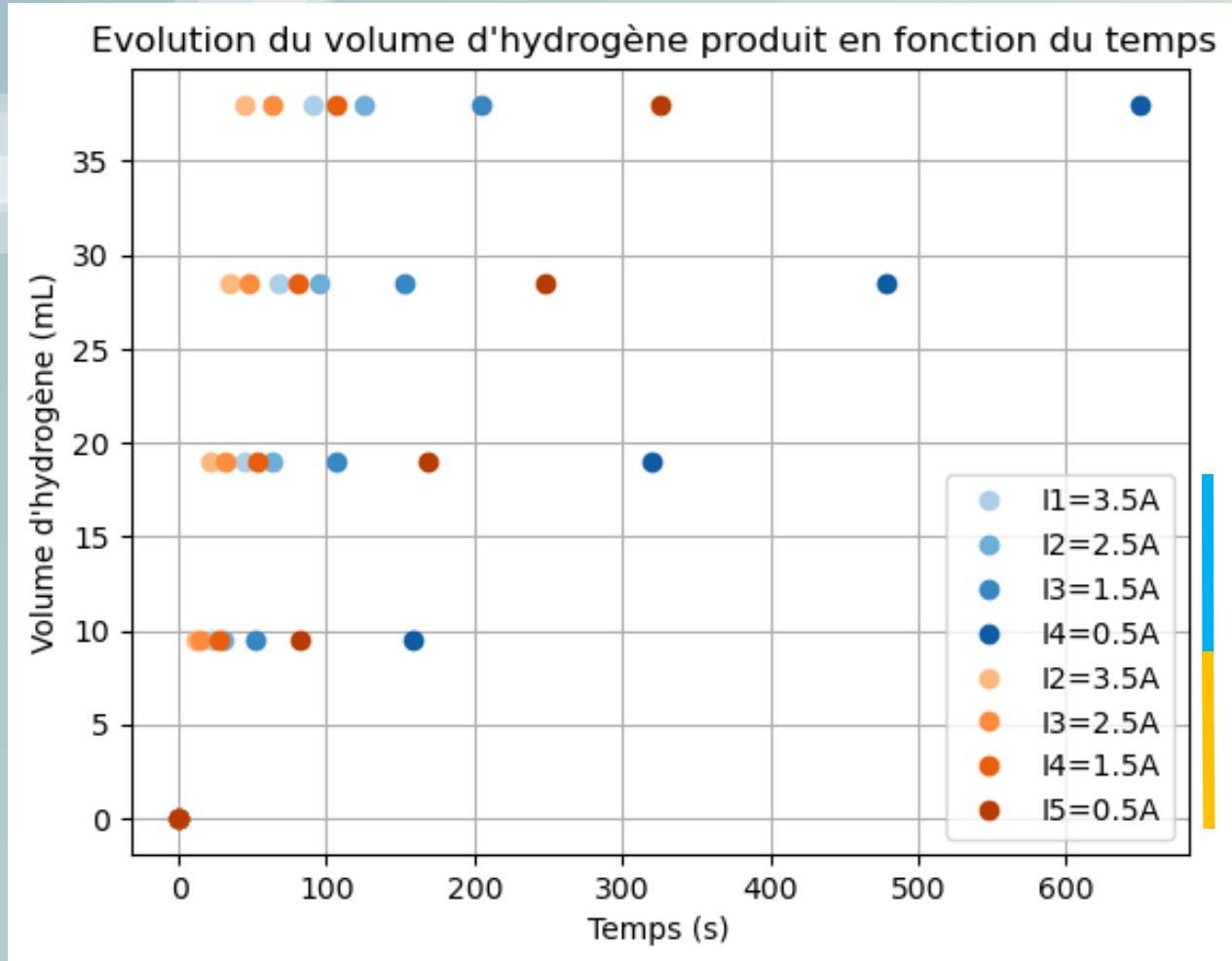
Evolution du volume d'hydrogène produit en fonction du temps par l'électrolyseur 1



Evolution du volume d'hydrogène produit en fonction du temps par l'électrolyseur 2



- Superposition des courbes du volume de dihydrogène produit en fonction du temps :



Electrolyseur ancien

Electrolyseur récent

- Pour une même intensité et un même volume, la production de dihydrogène avec l'électrolyseur récent est plus rapide

• Programme superposition des courbes du volume de dihydrogène :

```

5  @author: isalg
6  """
7  import matplotlib.pyplot as plt
8  import matplotlib.cm as cm
9  #électrolyseur 2 (utilisé depuis une dizaine d'année)
10 Vol=[0,9.5,19,28.5,38]
11 Vol4=[0,9.5,19,28.5,38]
12
13 #temps en s
14 t1=[0,23,45,68,91]
15 t2=[0,30,63,95,125]
16 t3=[0,52,107,153,205]
17 t4=[0,158,320,478,650]
18
19 #intensité supposée constante en A
20 I1=3.5
21 I2=2.5
22 I3=1.5
23 I4=0.5
24
25 #tension supposée constante en V
26 V1=2.52
27 V2=2.37
28 V3=2
29 V4=1.68
30
31 cmap = cm.get_cmap('Blues', 7)
32
33 #Pour 1
34 plt.plot(t1,Vol,'o',color=cmap(2),label='I1=3.5A')
35 #Pour 2
36 plt.plot(t2,Vol,'o',color=cmap(3),label='I2=2.5A')
37 #Pour 3
38 plt.plot(t3,Vol,'o',color=cmap(4),label='I3=1.5A')
39 #Pour 4
40 plt.plot(t4,Vol4,'o',color=cmap(5),label='I4=0.5A')
41
42 #électrolyseur 1 (acheté cette année)
43 #Volume d'hydrogène en mL
44 Vol=[0,9.5,19,28.5,38]
45
46 #temps en s
47 t2=[0,11,22,34,45]
48 t3=[0,15,32,48,64]
49 t4=[0,27,53,81,107]
50 t5=[0,82,168,248,325]
51
52 #intensité supposée constante en A
53 I2=3.5
54 I3=2.5
55 I4=1.5
56 I5=0.5
57
58 #tension supposée constante en V
59 V2=3.71
60 V3=3.54
61 V4=3.37
62 V5=3.16
63
64
65 cmap = cm.get_cmap('Oranges', 7)
66
67 #Pour 2
68 plt.plot(t2,Vol,'o',color=cmap(2),label='I2=3.5A')
69 #Pour 3
70 plt.plot(t3,Vol,'o',color=cmap(3),label='I3=2.5A')
71 #Pour 4
72 plt.plot(t4,Vol,'o',color=cmap(4),label='I4=1.5A')
73 #Pour 5
74 plt.plot(t5,Vol,'o',color=cmap(5),label='I5=0.5A')
75
76
77
78 plt.ylabel("Volume d'hydrogène (mL)")
79 plt.xlabel("Temps (s)")
80 plt.title("Evolution du volume d'hydrogène produit en fonction du temps ")
81 plt.legend()
82 plt.grid()
83 plt.show()

```

• Formules : rendement et débit de dihydrogène

$$\eta = \frac{\Delta W_{H_2}}{\Delta W_{elec}}$$

Travail de l'hydrogène récupéré (J)

Travail électrique fourni à l'électrolyseur (J)

$$\Delta W_{elec} = U \times I \times \Delta t$$

- U : tension (V)
- I : intensité (A)
- Δt : différence de temps (s)

$$\Delta W_{H_2} = 2.98 \times 3600 \times \Delta V$$

- ΔV : différence de volume (L)
- Pouvoir calorifique inférieur :
PCI = 2.98Wh/L (où 1Wh=3600J)

$$Q_{H_2} = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

• Incertitudes :

Type A : répétabilité

$$U_A(Vol) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (Vol_k - \overline{Vol})^2}{n - 1}}$$

$$U_A(\Delta t) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (\Delta t_k - \overline{\Delta t})^2}{n - 1}}$$

Type B : appareils/dispositifs

$$\frac{U_B(\Delta Vol)}{\Delta Vol} = \pm 2 \%$$

$$\frac{U_B(I)}{I} = \pm 0.05 \%$$

$$\frac{U_B(V)}{V} = \pm 0.01 \%$$

Type C : incertitudes composées

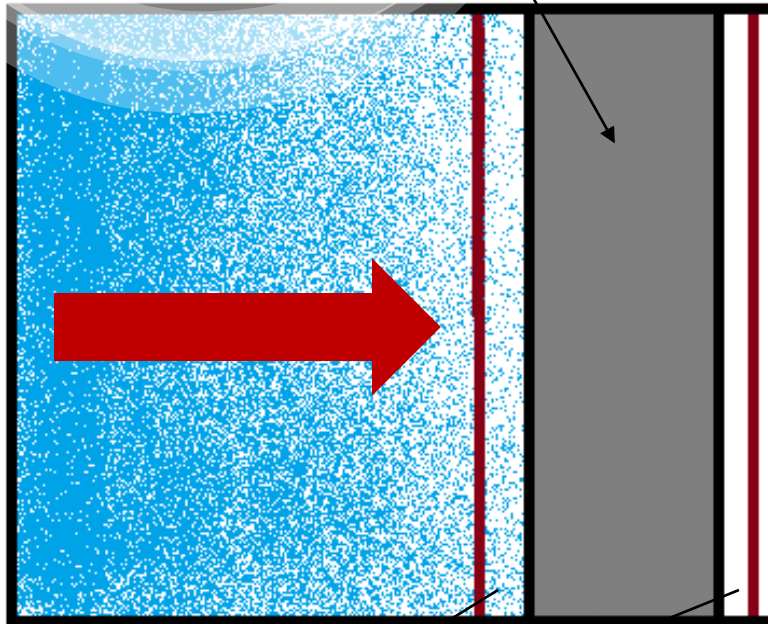
$$\frac{U(W_{elec})}{\overline{W_{elec}}} = \frac{U_A(\Delta t)}{\overline{\Delta t}}$$

$$\frac{U(\Delta H_2)}{\overline{\Delta H_2}} = \sqrt{\left(\frac{U_A(\Delta Vol)}{\overline{\Delta Vol}}\right)^2 + \left(\frac{U_B(\Delta Vol)}{\Delta Vol}\right)^2}$$

$$\frac{U(\eta)}{\overline{\eta}} = \sqrt{\left(\frac{U(W_{elec})}{\overline{W_{elec}}}\right)^2 + \left(\frac{U(\Delta H_2)}{\overline{\Delta H_2}}\right)^2}$$

• Dans la zone de diffusion :

Surface active de la membrane



Sites catalytiques
proches de la membrane

1. Le courant augmente : vitesse de réaction augmente.

$$v = -\frac{1}{nFS} \times i$$

2. L'eau est consommée trop rapidement par rapport au temps qu'elle met pour arriver à la surface des sites.
3. La concentration de l'eau chute alors au niveau de la surface active

- Les couleurs de l'hydrogène :

Gazéification	• À partir de charbon minéral.
A partir du méthane	• Vaporeformage • Vaporeformage+ capture et stockage du CO₂ • Pyrolyse à haute température
Electrolyse de l'eau	• Avec de l'électricité provenant d'énergies renouvelables • Avec de l'électricité provenant d'énergie nucléaire
Réaction dans les sous-sol	• Production naturelle • Injection d'eau

• Stockage du dihydrogène :

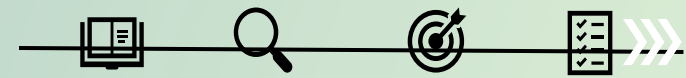
Sous forme liquide (~ 2.36 kWh/L) :

- A basse température (autour de -250°C)
- Masse volumique de l'hydrogène liquide : $70,973 \text{ kg/m}^3$



[6] : www.researchgate.net

- Problème de fuites de dihydrogène.
- Solutions envisagées :
 - o Getter autour du réservoir
 - o Stockage sous forme de clathrate
 - o Composés solides comme les fullerènes



Sous forme gazeuse (~ 0.003 kWh/L) :

- Explosif, inflammable, incolore, inodore.
- Compressé jusqu'à 700 bar.
- Utilisation à basse et moyenne pression :
 - o Faible encombrement
 - o Faible poids
 - o Faible densité énergétique
 - o Usage nomade (gaz d'étalonnage, laboratoire, en milieu isolé)
- Utilisation à haute et très haute pression :
 - o Applications mobiles
 - o Densité d'énergie plus importante
 - o Masse volumique de 42 kg/m^3
 - o Réservoirs constitués d'une enveloppe métallique ou en polymère

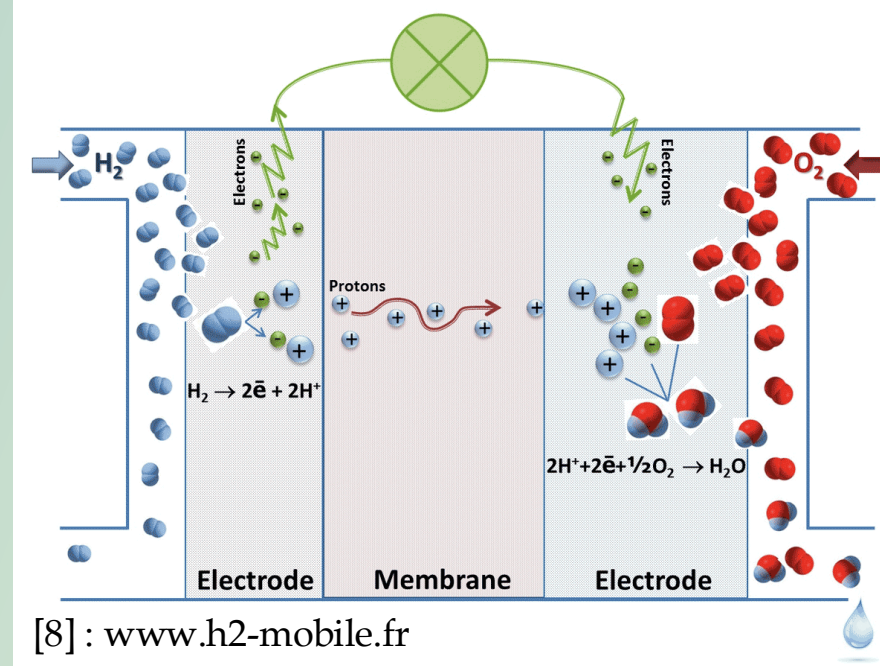
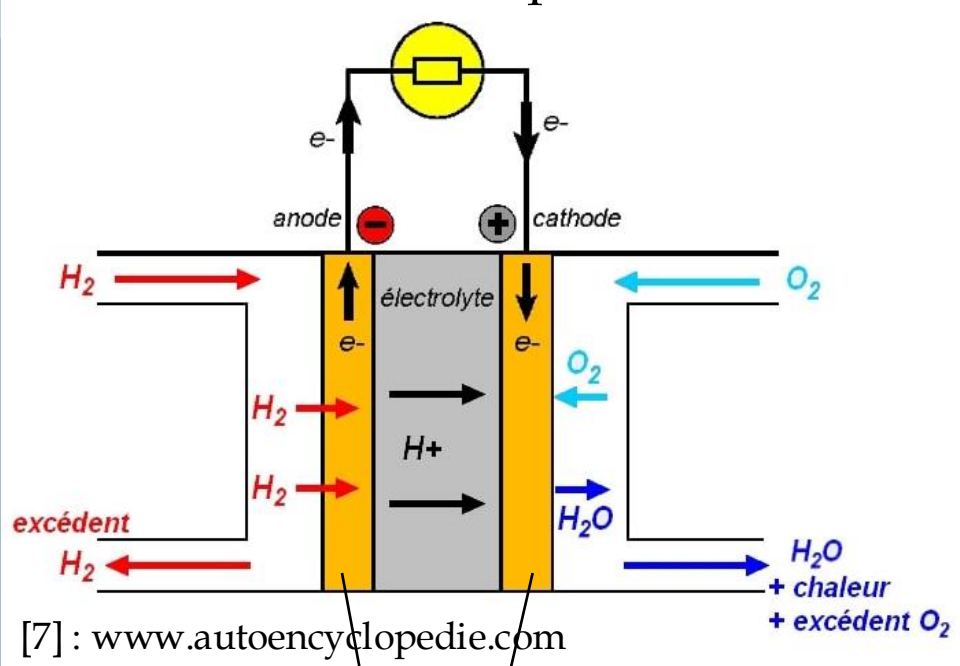
- La pile à combustible :

Six grands types de piles à combustible :

- **AFC (Alcaline Fuel Cells)** : température de fonctionnement très limitée (65 à 90 degrés Celsius). Utilisées dans le cadre des missions Apollo, rendement de 50 %.
- **PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)** : démarrage rapide et puissant. Faible température (entre 20 et 100 degrés Celsius). Alimentation de véhicules ou d'installations de petites dimensions.
- **DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)** : méthanol injecté sur l'anode grâce à de l'eau. Son oxydation suite à la catalyse génère des ions H^+ + du gaz carbonique.
- **PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)** : fonctionnement jusqu'à 210°C. Alimentation de structures stationnaires dotées d'une puissance de plusieurs dizaines de mégawatts.
- **MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)** : fonctionnement à des températures élevées (600°C à 700°C). Rendement de 60 à 80 %. Alimentation d'importantes installations énergétiques.
- **SOFC (Solid Oxyde Fuel Cells)** : fonctionnement à des température très élevées (800°C à 1000°C). Démarrant lentement et nécessitant des composants pouvant résister à des températures très élevées, elles permettent de générer de l'électricité stationnaire.

- La pile à combustible à membrane échangeuse de protons :

Fonctionnement de la pile à combustible.



Catalyseurs

→ Durée de vie : 5ans à 10ans

Sources

- [1] :
<https://xsun.fr/autonomous-drone/>
- [2] :
[https://www.sintered-mesh.com/fr/technology/gdl-material-requirements-pemec-hydrogen-production.html#:~:text=La%20couche%20de%20diffusion%20de%20gaz%20\(GDL\)%20est%20un%20composant,actuel%20avec%20de%20nombreuses%20fonctions.](https://www.sintered-mesh.com/fr/technology/gdl-material-requirements-pemec-hydrogen-production.html#:~:text=La%20couche%20de%20diffusion%20de%20gaz%20(GDL)%20est%20un%20composant,actuel%20avec%20de%20nombreuses%20fonctions.)
- [3] :
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Nafion>
- [4] :
<https://www.flaticon.com/fr/>
- [5] :
https://www.researchgate.net/figure/TEM-micrograph-of-the-Nafion-SiO-2-membrane_fig1_280545886
- [6] :
[Powered_Aircraft_Fundamental_Concepts_Key_Technologies_and_Environmental_Impacts/links/63963b05484e65005b012a37/Hydrogen-Powered-Aircraft-Fundamental-Concepts-Key-Technologies-and-Environmental-Impacts.pdf?origin=publication_detail](#)
- [7] :
<https://www.autoencyclopedie.com/pile-a-combustible.html>
- [8] :
<https://www.h2-mobile.fr/dossiers/pile-combustible-fonctionnement-avantages-inconvenients/>