THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : *Energétique-Thermique-Combustion*

Par

Damien LE BIDEAU

Étude de l'amélioration de la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau alcaline. Simulation avec mécanique des fluides numérique et optimisation génétique.

Thèse présentée et soutenue à Lorient, le 29 Janvier 2021
Unité de recherche : UMR CNRS 6027, IRDL

Rapporteurs avant soutenance :

Jonathan DESEURE Professeur, Université Grenoble Alpes
Pierre MILLET Professeur, Université Paris-Saclay

Composition du Jury :

Président : François LAPICQUE Professeur, Université de Lorraine
Examinateurs : Virginie BOY Maître de Conférence, Université de Bretagne Sud
Hervé ROUSTAN Ingénieur, Responsable R&D, Rio Tinto Alcan

Dir. de thèse : Phillippe MANDIN Professeur, Université de Bretagne Sud
Co-dir. de thèse : Mohamed BENBOUZID Professeur, Université de Bretagne Occidentale

Invité(s)
Loïc ANTOINE Responsable ADEME financement thèse

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mes rapporteurs, Jonathan DESEURE et Pierre MILLET qui ont pris le temps de lire et juger mon travail.

J'adresse tous mes remerciements à mes directeurs de thèses Philippe Mandin et Mohamed Benbouzid pour leur encadrement et le temps qu'ils ont consacré à me transmettre leur connaissance et à me guider dans mes travaux. Je remercie en particulier Philippe Mandin pour tout le temps consacré à mon travail et pour les discussions qu'on a pu avoir.

Je remercie aussi l'ADEME, mon cofinanceur puis seul financeur, pour m'avoir accompagné lors de ces trois années de thèses.

J'adresse aussi mes plus sincère remerciements à Olivier Chocron et Patrice Kiener qui m'ont accompagné pour le développement de l'algorithmes génétiques et des réseaux de neurones utilisés dans cette thèse et m'ont aidé à la rédaction de mon dernier article.

Je souhaiterais aussi remercier les membres de mon CSI : François Lapicque, Jean-Louis Lanoisellé et Philippe Le Masson. Leur regard extérieur sur mon travail et son organisation m'ont permis de d'avancer et d'éviter les difficultés.

Je remercie chaleureusement les collègues de l'équipe : Robin, Florent, Maël et Praveen. Les moments passés à discuter, rire, débattre au bureau et en dehors m'ont permis de venir au bureau avec le sourire. Je voulais aussi remercier Hervé Majastre pour les discussions qu'on a pu avoir et qui m'ont permis de voir les problèmes d'un autre point de vue.

Mes chaleureux remerciements vont aussi à Somia qui m'a appris beaucoup de choses et qui a pris le temps de relire et corriger mon travail concernant la biologie et la programmation.

Je veux aussi adresser un immense merci à ma famille : ma mère, mon père et mon *breur bihan* Tanguy qui m'ont apporté leur amour et soutien pendant les vingt-six ans que comptent ma vie.

Je voudrais adresser un grand merci à mes ami·e·s les plus proches qui sont encore parmi nous : Greg, Julien, Jérôme, Pierre-Marie, Vincent, Charlélie, Jordan, Guillaume et

Guillaume, Tanguy et à mon acolyte Guillou Le Bideau, qui a pris le temps de lire mon premier chapitre et à mon bourgeois préféré Bastien.

Un immense merci à mes amis qui sont partis et qui ont été des camarades fantastiques et camarades professeur géniaux. Merci Karim et Patrick. Merci beaucoup.

Un dernier remerciement pour Riboule pour n'avoir pas détruit mon ordinateur ou la maison.

Tables des matières

Tables des matières I

Listes des publications IV

Listes des figures V

Liste des tableaux XII

Nomenclature XIV

Introduction Générale 1

Chapitre 1 : Etat de l'art 6

1 Introduction 6

2 Etat de l'art industriel 10

2.1 Composant d'une centrale de production d'hydrogène 10

2.2 Electrolyseur 12

2.3 Génie électrochimique 17

3 Phénomène diphasique 35

3.1 Vie d'une bulle 35

3.2 Impact des bulles sur l'efficacité de l'électrolyse 40

4 Proposition d'amélioration 43

4.1 Axe d'amélioration 43

4.2 Apport de cette thèse 44

5 Conclusion 47

Chapitre 2 : Outils théorique, numérique et expérimentaux 48

1 Introduction 48

2 Formalisme mathématique 50

3 Stratégie de simulation numérique 62

3.1 Méthode des volumes finis 62
3.2 Solveur de l'écoulement 66
3.3 Outils expérimentaux et démarche de validation 67
4 Construction d'un métamodèle 70
4.1 Les métamodèles 70
4.2 Les réseaux de neurones artificiels 71
5 Stratégie d'optimisation 74
5.1 Qu'est-ce que l'optimisation ? 74
5.2 Les catégories d'optimisation 75
5.3 Algorithme d'optimisation génétique 76
5.4 Construction du cahier des charges 79
5.5 Mise en place 85
6 Conclusion 94
Chapitre 3 : Validation expérimentale et numérique 96
1 Introduction 96
2 Validation du modèle numérique 97
2.1 Présentation du modèle et de la démarche de validation 97
2.2 Procédure numérique et paramètres d'entrée 104
2.3 Résultats 106
3 Validation et paramétrisation de l'algorithme génétique simple 114
4 Conclusion 119
Chapitre 4 : Étude de sensibilité du modèle numérique et optimisation de la cellule 120
1 Introduction 120
2 Création et validation du métamodèle 120
3 Étude de sensibilité 124
3.1 Étude de sensibilité à $\boldsymbol{ReVG}$ 124

3.2 Étude de sensibilité à $\boldsymbol{FrVG}$ 127
3.3 Étude de sensibilité à $\boldsymbol{r}*$ 129
3.4 Étude de la sensibilité à $\boldsymbol{\sigma 0}*$ 131
3.5 Étude de la sensibilité aux paramètres dimensionnels 132
4 Optimisation de l'algorithme génétique 136
4.1 Impact du nombre de génération $\boldsymbol{kgen}$du nombre d'individu $\boldsymbol{kpop}$ 137
4.1 Impact de la probabilité de mutation $\boldsymbol{pm}$ 138
4.2 Détermination de la topologie de la fonction 139
4.3 Choix final des paramètres d'évolution 141
5 Optimisation de la cellule d'électrolyse 143
5.1 Comparaison à une solution naïve 143
5.2 Impact des paramètres économiques 147
5.3 Sensibilité aux paramètres électrochimiques 151
5.4 Sensibilité à la taille de bulle 153
6 Conclusion 154
Conclusion générale 156
Bibliographie 159
Annexe A : Echantillons d'apprentissage du réseau de neurone 169

Listes des publications

Publications internationales

1-D. Le Bideau, P. Mandin, M. Benbouzid, M. Kim, et M. Sellier, « Review of necessary thermophysical properties and their sensivities with temperature and electrolyte mass fractions for alkaline water electrolysis multiphysics modelling », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, p. 4453, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.222.

Cet article présente une revue exhaustive des propriétés de transport nécessaires à la modélisation multiphysique de l'électrolyseur d'eau alcaline. Cet article fournit des données expérimentales les données et les corrélations nécessaires pour calculer les propriétés en fonction de la température et de la fraction massique de l'électrolyte pour deux les électrolytes alcalins (KOH, NaOH). Différents modèles d'interpolation de divers sont comparées aux données expérimentales brutes. L'objectif de cet article est de donner à la modéliser les corrélations nécessaires à la simulation de l'électrolyse de l'eau alcaline.

2-D. Le Bideau, P. Mandin, M. Benbouzid, M. Kim, M. Sellier, F. Ganci et R. Inguanta, « Eulerian Two-Fluid Model of Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production », *Energies*, vol. 13, p. 14, 2020, doi: 10.3390/en13133394.

Cet article présente la stratégie de validation du modèle eulérien. L'apport de ce papier est qu'une nouvelle force est intégrée. Cette dernière prend en compte l'effet de turbulence induite par les collisions entre les bulles. Le modèle a été comparée à des expériences de la littérature.

3-D. Le Bideau, O. Chocron, P. Mandin, P. Kiener, M. Benbouzid, M. Sellier, M. Kim, F. Ganci, et R. Inguanta, 2020. « Evolutionary Design Optimization of an Alkaline Water Electrolysis Cell for Hydrogen Production », *Applied Sciences,* vol. 10, p. 8425, 2020, doi: 10.3390/app10238425.

Cet article présente la démarche optimisation. Le modèle précédemment validé est exploité pour en tirer une évaluation du taux de gaz moyen dans l'électrolyte. Cette évaluation se fait grâce à un réseau de neurone artificiel. Enfin, la cellule d'électrolyse est optimisé sous plusieurs hypothèses (de coût de l'électricité, d'investissement initial) grâce à un algorithme optimisation génétique.

Congrès national

Prix du meilleur poster au congrès SFGP 2019 pour le poster :
D. Le Bideau, P. Mandin, M. Benbouzid « Electrolyse alcaline de l'eau : Simulation diphasique et optimisation ».

Listes des figures

Figure 1.1: Design de cellule d'électrolyse conventionnel (gauche) et zero-gap (droite) 16

Figure 1.2: Part des surtensions dans l'énergie massique 18

Figure 1.3: (a)Évolution de la tension réversible en fonction de la température, (b) de la pression et de la fraction massique calculée via[18]..... 20

Figure 1.4: Diagramme de Pourbaix du Nickel (haut) et du fer (bar), à gauche la température est de 298K, à droite elle est de 353K (gris) et 373K (noir). La concentration en espèce diluée est de 1 10^{-6}mol L^{-1} 22

Figure 1.5: Surtensions de plusieurs matériaux d'électrocatalyse en fonction de leur point de fonctionnement..... 26

Figure 1.6: Conductivité électrique du KOH et NaOH en fonction de la température et de fraction massique. 29

Figure 1.7: Conductivité électrique pour le Nickel[40], Cuivre[41], Fer[42], Acier inoxydable [43] 31

Figure 1.8: Bilan des forces sur une bulle se trouvant sur une électrode horizontale (gauche) et verticale (droite) inspiré par Zhang et al. [78] 39

Figure 1.9: Prix de l'H2 pour un électrolyseur avec IC/S=5000 kWh m^{-2}, t=90000h, EC=0.17 € kWh^{-1} 45

Figure 1.10: Schéma de présentation des paramètres influant sur l'électrolyse 46

Figure 1.11: Organigramme du calcul du CAPEX et OPEX..... 46

Figure 2.1: Densité de courant adimensionnelle en fonction de la tension de cellule..... 50

Figure 2.2: Les trois types d'électrolyseur étudiés dans la littérature: (a) VPERGE les flèches blanches symbolise le flux de gaz sortant, (b) les réacteurs en pseudo convection naturelle (gas-lift) les flèches noires symbolise le flux d'électrolyte induit par les bulles, (c) les réacteurs en convection forcés où l'électrolyte est mis en mouvement grâce à une pompe. 51

Figure 2.3: Domaine de validité des différentes hypothèses pour le calcul de la densité de courant..... 55

Figure 2.4: Évolution de la densité de courant réduite d'une cellule électrochimique limité par le transfert de masse en fonction de la tension 56

Figure 2.5: Organigramme des couplages entre les différentes équations 57

Figure 2.6: Volume de contrôle pour un maillage régulier 62

Figure 2.7: Volume de contrôle 1D 64

Figure 2.8: Organigramme de l'algorithme "pressure-based" séquentiel et couple inspiré des organigramme de "Fluent Theory guide" [99] 67

Figure 2.9: Dispositif expérimental PIV 68

Figure 2.10 : Neurone artificiel de McCullogh (a) général (b) appliqué à notre problème 74

Figure 2.11: Schéma de principe de l'optimisation 75

Figure 2.12 : Phénomènes de crossing-over 78

Figure 2.13 : Cellule d'électrolyse à optimiser. 80

Figure 2.14: (a) Rapport de l'équation (2.63.) sur l'équation (2.64.) en fonction du taux de gaz moyen dans la couche limite diphasique (b) taux de gaz moyen dans l'électrolyte en fonction du taux de gaz moyen dans la couche limite 83

Figure 2.15: Organigramme général de l'algorithme 86

Figure 2.16: Organigramme de la fonction d'adaptation 90

Figure 2.17: Organigramme de l'opérateur d'accouplement et croisement 91

Figure 2.18: Organigramme de l'opérateur de mutation 92

Figure 3.1: Géométrie du problème. h est la demi-épaisseur de l'électrolyte, $Helec$ est la longueur de l'électrode, $HTot$ est la longueur totale du domaine. La flèche bleue symbolise le pompage de l'électrolyte induit par le dégagement de gaz électrogénéré. 97

Figure 3.2: Résultat de l'étude de l'effet du maillage sur la vitesse ascendante du liquide (a) et du taux de gaz (b) à 75mm 98

Figure 3.3: Description qualitatives des régions diphasiques 99

Figure 3.4: Gradient de densité (a) et de viscosité (b) induit par une différence de concentration de KOH de 230 mol m^{-3} 101

Figure 3.5: Distribution de vitesse ascendante du liquide(a) et du taux de gaz (b) avec (point) ou sans (ligne en pointillée) une différence de concentration de 230 mol m^{-3} aux électrodes à y=75mm.....101

Figure 3.6: Vitesse du liquide pour différents modèles à j=500 A m^{-2} (a) à 60mm et (b) y=75mm. Les points en pointillés représentent les données de Boissonneau et al.[92]. Les lignes grise en pointillés représente les résultats de la simulation du modèle de Schillings et al.[96]. Les lignes en pointillés et en tirets représente les résultats obtenus en utilisant le modèle de Abdelouahed et al.[94] La ligne noire pleine est le résultat du modèle de notre étude.....107

Figure 3.7: Vitesse du liquide pour différents modèles à j=1000 A m^{-2} (a) à 60mm et (a) y=75mm. Les points en pointillés représentent les données de Boissonneau et al.[92]. Les lignes grise en pointillés représente les résultats de la simulation du modèle de Schillings et al.[96]. Les lignes en pointillés et en tirets représente les résultats obtenus en utilisant le modèle de Abdelouahed et al.[94] La ligne noire pleine est le résultat du modèle de notre étude.....108

Figure 3.8: Vitesse du liquide pour différents modèles à j=2000 A m^{-2} (a) à 60mm et (b) y=75mm. Les points en pointillés représentent les données de Boissonneau et al.[92]. Les lignes grise en pointillés représente les résultats de la simulation du modèle de Schillings et al.[96]. Les lignes en pointillés et en tirets représente les résultats obtenus en utilisant le modèle de Abdelouahed et al.[94] La ligne noire pleine est le résultat du modèle de notre étude.....108

Figure 3.9: Vitesse relative pour l'hydrogène (gauche) et oxygène (droite) pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000 (noir) et pour deux position 75mm (ligne plein) et 60mm (ligne en pointillée).....109

Figure 3.10: Évolution du taux de gaz en function de l'épaisseur d'électrolyte pour les trois densité de courant (500, 1000 et 2000 A m^{-2}) (a) et en fonction de la hauteur d'électrode (b).....110

Figure 3.11: Force de traînée pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm (ligne en pointillée) 111

Figure 3.12: Force de portance pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm (ligne en pointillée) 112

Figure 3.13: Force de dispersion de bulle s'appliquant sur le liquide pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm (ligne en pointillé).....112

Figure 3.14: Somme des force horizontale pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm(ligne en pointillé) 113

Figure 3.15: CAPEX, OPEX et Coût total pour ICs=800 € m^{-2}, EC=17c€ kWh^{-1}, ban=$bcath$=0.15 V dec^{-1} et $Rmemb$=3.23 10^{-5} Ohm m^2.....115

Figure 3.16:(a) Fitness et (b) coût de l'hydrogène moyenné sur 100 évolutions en fonction des générations.....115

Figure 3.17: Évolution des paramètres de conception du meilleur jeu de DP (dans tout l'espace de recherche et pour une seule évolution) en fonction des génération (a) pour l'épaisseur d'anolyte et de catholyte (b) pour la température d'électrolyte.....116

Figure 3.18: Évolution des paramètres de conception du meilleur jeu de DP (dans tout l'espace de recherche et pour une seule évolution) en fonction des génération (a) pour la densité de courant (b) pour la hauteur d'électrode, (c) la pression et (d) la fraction massique d'électrolyte.....117

Figure 3.19: La tension de cellule en prenant en compte (rouge) ou non (bleu) les phénomènes diphasiques.....118

Figure 4.1: Architecture du réseau de neurone artificiel utilisé pour estimer le taux de gaz moyen au sein de l'électrolyte.....121

Figure 4.2: Résultat de l'apprentissage du réseau de neurone, les résultats obtenus par le réseau de neurone εANN sont comparés au taux de gaz calculé par Fluent $\varepsilon fluent$. Les points bleus représentent les points d'apprentissage et les rouges les points de validation. La ligne rouge marque $\varepsilon fluent$+40% et la ligne bleu $\varepsilon fluent$-40%.....123

Figure 4.3: Résultat de l'apprentissage du réseau de neurone, les résultats obtenus par le réseau de neurone εANN sont comparés au taux de gaz calculé par Fluent $\varepsilon fluent$. Les points bleus représentent les points calculés par le réseau de neurone et les rouges les points calculés par Fluent. (a) sensibilité à $ReVG$(b) sensibilité à $FrVG$(c) sensibilité à $h*$(d) sensibilité à $r*$.....124

Figure 4.4: Étude de la sensibilité de (a) du taux de gaz en fonction de x, (b) du taux de gaz en fonction de y et (C) de la vitesse ascendante du liquide à y=H_{elec} et pour différent $ReVG$ (bleu clair pour $ReVG$=10, vert pour $ReVG$=5.5 et rouge pour $ReVG$=1) et $FrVG$=2.57 10^7, $h*$=7.50 10^{-2} et $r*$=5.5 10^{-4} 125

Figure 4.5: Étude de la sensibilité de (a) de la demi-épaisseur optimale et (b) de la résistance optimale en fonction de $ReVG$ 126

Figure 4.6: Étude de la sensibilité de (a) du taux de gaz en fonction de x, (b) du taux de gaz en fonction de y et (C) de la vitesse ascendante du liquide à y=H_{elec} et pour différent $FrVG$ (bleu clair pour $FrVG$=5 10^7, vert pour $FrVG$=2.57 10^7 et rouge pour $FrVG$=5 10^6) et $ReVG$=5.5, $h*$=7.50 10^{-2} et $r*$=5.5 10^{-4} 128

Figure 4.7: Étude de la sensibilité de (a) de la demi-épaisseur optimale et (b) de la résistance optimale en fonction de $FrVG$ 129

Figure 4.8: Étude de la sensibilité de (a) du taux de gaz en fonction de x, (b) du taux de gaz en fonction de y et (c) de la vitesse ascendante du liquide à y=H_{elec} et pour différent $r*$ (bleu clair pour $r*$=1 10^{-3}, vert pour $r*$=5.5 10^{-4} et rouge pour $r*$=1 10^{-4}) et avec $ReVG$ =5.5, $FrVG$=2.57 10^7 et $h*$=7.50 10^{-2} 130

Figure 4.9: Étude de la sensibilité de (a) de la demi-épaisseur optimale et (b) de la résistance optimale en fonction de $r*$ 131

Figure 4.10: Évolution de la résistance adimensionnelle optimale $R*opt$ en fonction de la conductivité adimensionnelle $\sigma 0*$ 132

Figure 4.11: Taux de gaz εANN (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de la pressure sur l'intervalle 1 à 30 bar 133

Figure 4.12: Taux de gaz εANN (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de l'épaisseur d'électrolyte h entre 0.3 et 1.5mm 134

Figure 4.13: Taux de gaz εANN (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de la densité de courant j entre 1 et 10 kA m^{-2} 134

Figure 4.14: Taux de gaz εANN (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de la hauteur d'électrode $Helec$ entre 5 et 10 cm 135

Figure 4.15: « Évolution parfaite » (I) est la phase d'exploration, (II) la phase d'exploitation, (III) la phase de convergence 137

Figure 4.16: Résultat de l'étude de la sensibilité de l'adaptation au (a) RGP et (b) PGP 138

Figure 4.17: Résultat de l'étude de la sensibilité de l'adaptation à la probabilité de mutation pm.....139

Figure 4.18: Évolution de la fonction d'adaptation $f0, f1, f2, f3$ en fonction de FC.....140

Figure 4.19: (a) CAPEX et OPEX et (b) coût total de l'hydrogène en fonction des génération pour $f0, f1, f2, f3$ 141

Figure 4.20: (a) Fonction d'adaptation (b) et coût total de l'hydrogène en fonction des générations pour ($kgen$=118, $kgen$=17, pm=0.5%).....141

Figure 4.21: CAPEX, OPEX et coût total de l'hydrogène pour une cellule électrochimique avec $hH2$= $hO2$=1.5 mm, $Helec$ =10 cm, p = 1 bar, T = 298 K, Y = 0.30, $bcath$ =0.15 V dec^{-1}, ban =0.15 V dec-1, r=25 µm,ICs= 14 000 € m^{-2} and EC= 0.17 € kWh^{-1} 144

Figure 4.22: Adaptation (a) et fonction de coût (b) moyennée sur 100 évolutions en fonction des évolutions avec $kgen$=118, $kpop$=17, pm=0.5% (ICs=14 000 € m^{-2}, EC=0.17 € kWh^{-1}, $ban = bcath$ =0.15 V dec^{-1}) 144

Figure 4.23: $CAPEX$, $OPEX$ et Fcde la solution naïve (ligne en pointillée) et de la solution optimale (ligne pleine) en fonction de la densité de courant.....146

Figure 4.24: (a) La tension de cellule de la solution naïve (ligne en pointillé) et de la solution optimisé (line pleine) (b) Proportion des différentes surtensions dans la tension de cellule en fonction de la densité de courant.....146

Figure 4.25: Fonction de coût Fcen fonction de ICs pour EC =0.17 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour EC=0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour EC=0.17 € kWh-1 et bT=0.20 V dec^{-1} (ligne vert).....148

Figure 4.26: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle $h*$ (b) en fonction de ICs pour EC =0.17 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour EC=0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour EC=0.17 € kWh-1 et bT=0.20 V dec^{-1} (ligne vert).....149

Figure 4.27: Fonction de coût Fc en fonction EC pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour ICs =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.20V dec^{-1}.....150

Figure 4.28: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle $h*$ (b) en fonction EC pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour ICs =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.20V dec^{-1}.....150

Figure 4.29: Fonction de coût Fc en fonction bT pour ICs =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour ICs =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.20V dec^{-1}.....152

Figure 4.30: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle $h*$ (b) en fonction bT pour ICs =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour ICs =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.20V dec^{-1}.....152

Figure 4.31: Fonction de coût Fc en fonction bT pour ICs =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour ICs =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.20V dec^{-1}.....153

Figure 4.32: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle $h*$ (b) en fonction bT pour ICs =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour ICs =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et bT=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour ICs =6 k€ m^{-2} et bT=0.20V dec^{-1}.....154

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Pouvoir calorique inférieur spécifique $PCIm$ et volumique $PCIv$ de différent combustibles[2] 6

Tableau 1.2: Exigences des différents procédés d'après Bensmann et al. [7] 8

Tableau 1.3: Energie de compression pour différent cas avec $ZH2$=1 et $\gamma H2$=1.4 11

Tableau 1.4: Demi-équations des trois types d'électrolyses 13

Tableau 1.5: Caractéristiques principales et point de fonctionnement thermodynamique pour les trois technologies d'électrolyseurs 14

Tableau 1.6: Caractéristiques techniques d'électrolyseurs industriel alcalin 15

Tableau 1.7: Prix de quelques métal dans plusieurs devises[23] 25

Tableau 1.8: Propriétés électrocatalytiques de plusieurs électrodes étant le siège d'HER ou d'OER 27

Tableau 1.9: Constante pour le calcul des conductivités du KOH et NaOH. Les corrélations ont été comparées sur T= [40;70]°C et Y=[0.16;0.32] pour le KOH.et T= [25;50]°C et Y=[0.08;0.25]. Z est pour Zaytsev et al. [38], S est pour See et al. [37] 30

Tableau 1.10: Caractéristiques des membranes 32

Tableau 2.1: Valeur des constantes pour le modèle de Morsi-Alexander 59

Tableau 2.2: Equation utilisée pour obtenir les scalaires hydrodynamiques 66

Tableau 2.3: Intervalle de recherches pour les nombres adimensionnelles 70

Tableau 2.4: Espace de recherche des différents paramètres de conception 81

Tableau 2.5: Intervalles des paramètres intermédiaires dimensionnels 82

Tableau 2.6: Intervalles des paramètres intermédiaires adimensionnels 82

Tableau 2.7: Intervalles des critères d'optimisations 84

Tableau 2.8: paramètres de conception, leur intervalle et leur résolution 87

Tableau 2.9: Résultat de la détermination du nombre de bit 87

Tableau 2.10: CAPEX et OPEX minimum et maximum et leur valeur d'adaptations associés 89

Tableau 3.1: Conditions limites du problème.....104

Tableau 3.2: Paramètres d'entrée pour le problème de Boissonneau et al. [92].....105

Tableau 3.3: Valeurs de KG pour les trois expériences de Boissonneau et al. [92].....105

Tableau 3.4: Vitesse maximale du liquide du côté de la cathode et de l'anode, fraction de vide maximale de l'oxygène et de l'hydrogène et couche limite diphasique de l'hydrogène et de l'oxygène pour les trois cas.....110

Tableau 4.1: Paramètres du RNA pour les équations (4.4.) à (4.8.).....122

Tableau 4.2: Minimum et maximum des paramètres explorés pour l'analyse de sensibilité 132

Tableau 4.3: Plan d'expérience pour les deux paramètres adimensionnels PGP et RGP 137

Tableau 4.4: Paramètres d'évolution optimum 142

Tableau 4.5: Paramètre de conception optimum pour ICs=800 € m $^{-2}$, EC=0.17 € kWh^{-1}, $Rmemb$=3.25 Ohm m^2, r=25µm 143

Tableau 4.6: DP des solution naïve et optimum DP avec leur coût associé pour EC= 17 c€ kWh^{-1}, r=25µm et $Rmemb$=3.23 10^{-5} Ohm m^2.....145

Tableau 4.7: Valeurs de EC et bT pour l'étude de sensibilité à ICs.....147

Tableau 4.8: Valeurs de ICs et bT pour l'étude de sensibilité à EC.....149

Tableau 4.9: Valeurs de ICs et EC pour l'étude de sensibilité à bT.....151

Tableau 4.10: Valeurs de ICs et EC pour l'étude de sensibilité à rb 153

Nomenclature

Symboles latins

a	Paramètre de Tafel (V)
b	Paramètre de Tafel (V dec^{-1})
c_{ik}	Biais pour le réseau de neurone
C	Concentration (mol m^{-3})
C_D	Coefficient de trainée
C_L	Coefficient de portance
Cp	Puissance (W)
D_i	Diffusivité de l'espèce i (m^2 s^{-1})
d_b	Diamètre de bulle (m)
$\vec{F}$	Vecteur force (N)
$\vec{F}_{BD}$	Force de dispersion de bulle (N m^{-3})
$\vec{F}_D$	Force de trainée (N/N m^{-3})
$\vec{F}_L$	Force de portance (N/N m^{-3})
$\vec{F}_{VM}$	Force de masse ajoutée (N/N m^{-3})
ΔG	Enthalpie libre de formation (J mol^{-1})
ΔH	Enthalpie de formation (J mol^{-1})
H	Enthalpie (J kg^{-1})
H_{ik}	Neurone artificiel i k
H_{elec}	Hauteur d'électrode (m)
h	Demi-épaisseur d'électrolyte (m)
g	Accélération gravitationnelle (m s^{-2})
I	Intensité (A)
J_b	Flux volumique de bulle (m^{-3} s^{-1})
$\vec{J_i}$	Densité de flux de l'espèce i (kg m^{-2} s^{-1})
j	Densité de courant (A m^{-2})
j_0	Densité de courant d'échange (A m^{-2})
K_G	Diffusivité de bulle (m^2 s^{-1})
K_H	Constante de Henry (mol m^{-3} bar^{-1})
k°	Coefficients de vitesse de réaction en (m s^{-1})
k	Coefficient de transfert de masse (m s$^{-1)}$
k_{gen}	Nombre de génération par évolution
k_{pop}	Nombre d'individu par génération
F_c	Fonction de coût (€ kg^{-1})
$\bar{F}$	Fonction d'adaptation intermédiaire
f	Fonction d'adaptation (-)
L_c	Longueur caractéristique (m)
M	Masse molaire (kg mol^{-1})
n_b	Densité de bulle (m^{-3})
n_{bi}	Nombre de bit dans un gène
n_{bt}	Nombre de bit total dans le chromosome
P	Puissance (W)
P_{GP}	Produit $k_{gen}k_{pop}$
p	Pression (bar/Pa)
p_c	Probabilité de croisement

p_m	Probabilité de mutation
Q	Quantification
q	Débit (kg s^{-1} ou m^3 s^{-1})
R_{GP}	Ratio $k_{gen} sur\ k_{pop}$
r_b	Rayon de bulle (m)
R	Résistance ohmique (Ω m^2)
ΔS	Entropie de formation J mol^{-1} K^{-1}
S	Surface (m^2)
S_m	Terme source (kg m^{-3} s^{-1})
T	Température (°C/K)
U	Tension (V)
U_r	Vitesse relative (m s^{-1})
V_b	Volume d'une bulle (m^3)
V_G	Vitesse équivalente d'injection de gaz (m s^{-1})
$\overrightarrow{V_k}$	Vecteur vitesse de la phase k (m s^{-1})
V_{mol}	Volume molaire (m^3 mol^{-1})
w	Energie (J)
w_{ik}	Coefficient pour le réseau de neurone
X	Titre (kg kg^{-1})
Y_i	Fraction massique de l'espèce i (-)
z	Nombre d'électron échangé pour une réaction

Symboles grecs

α	Coefficient de transfert de charge (-)
δ	Couche limite (m)
ε	Taux de gaz (-)
γ	Tension de surface (N m^{-1})
η	Surtension (V)
μ	Viscosité dynamique (Pa s)
ν	Viscosité cinématique (m^2 s^{-1})
Φ	Rendement (-)
ζ	Supersaturation (-)
φ	Potentiel (V)
ρ	Masse volumique (kg m^{-3})
σ	Conductivité électrique (S m^{-1})
$\bar{\bar{\tau}}$	Tenseur de contrainte (Pa)
θ	Ratio de surface écrantée
θ_e	Angle d'équilibre (rad)

Indice

0	Pure
act	Activation
an	Anode
b	Bulle
$cath$	Cathode
$conc$	Concentration
dep	Départ
ed	Electrode
el	Electrolyte
$elec$	Électrolyse
ext	Extérieur
$frigo$	Frigorifique

G	Gaz
H_2	Hydrogène
H_2O	Eau
in	Entrée
is	Isentropique
L	Liquide
lim	Limite
m	Massique
mec	Mécanique
$memb$	Membrane
O_2	Oxygène
obt	Obtenu
opt	Optimum
ox	Oxydant
out	Sortie
red	Réducteur
s	Surfacique
sat	Saturation
Sol	Solide
v	Volumique
wtd	Voulue

Exposants

ed	Electrode
el	Electrolyte
$cath$	Cathode
com	Compresseur

Constante

F	Constante de Faraday (C mol^{-1})
k_b	Constante de Boltzmann (J K^{-1})
R_G	Constante des gaz parfaits (J K^{-1} mol^{-1})

Nombres Adimensionnels

Fr_{V_G}	Nombre de Froude diphasique
h^*	Demi-épaisseur réduite
R^*	Résistance ohmique adimensionnelle
r^*	Rayon de bulle réduit
Re	Nombre de Reynolds monophasique
Re_p	Nombre de Reynolds de la bulle
Re_{V_G}	Nombre de Reynolds diphasique
Re_ω	Nombre de Reynolds rotationnel
σ^*	Conductivité adimensionnelle
Sc	Nombre de Schmidt
Sh	Nombre de Sherwood
Wa	Nombre de Wagner

COP	Efficacité du système frigorifique (-)
EC	Coût de l'électricité (€ kWh^{-1})
IC	Investissement initial (€)
IC_s	Investissement initial surfacique (€ m^{-2})
PCI_m	Pouvoir Calorifique Inférieur spécifique (MJ kg^{-1})
PCI_v	Pouvoir Calorifique Inférieur volumique (MJ kg^{-1})

Introduction Générale

Contexte socio-économique de la thèse

Ce n'est plus un secret, la température moyenne globale de la Terre augmente. Le rôle des activités humaines a été démontré dans plusieurs rapports du GIEC. L'augmentation de la concentration ne peut pas être imputée à la flore océanique ou terrestre, car bien que produisant énormément de CO_2 pendant la nuit, elle est en stock d'autant plus via la photosynthèse. Le surplus de CO_2 qui cause l'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère est donc d'origine anthropique. On pourrait donc se dire à ce moment : « la température augmente et alors ? ». Pour répondre à cela, il est intéressant de noter que ce qui nous sépare de la dernière époque glacière qui s'est déroulée de -110 000 avant Jésus-Christ jusqu'environ -10000 avant Jésus-Christ, est de seulement 4°C. La Suède était à l'époque un glacier et on pouvait traverser La Manche à pied. De plus, notre agriculture a été développée sur Terre avec une température avoisinant celle avant l'ère industrielle. On observe dès à présent une chute du rendement des cultures de blé de 6%, de riz 3.2%, maïs de 7.4% et de soja de 3.1%[1]. Une trop grosse augmentation de la température induirait probablement de fortes chutes du rendement agricole dû notamment aux sécheresses.

Cette petite introduction permet de conclure qu'il est nécessaire de diminuer drastiquement la production de CO_2 et autre gaz à effet de serre (notamment le méthane). La vapeur d'eau a aussi un pouvoir radiatif fort et contribue autour de 60% à l'effet de serre. Cependant, la quantité d'eau dans l'atmosphère est contrôlé par la température. C'est donc la quantité des autres gaz à effet de serre qui détermine la quantité maximale de vapeur d'eau dans l'atmosphère, ce qui induit une boucle de rétroaction positive. Le méthane provient principalement de l'extraction du pétrole, du gaz et du charbon (30%) et de l'agriculture notamment l'élevage (20%). Afin de réduire la production de ce méthane, la consommation d'énergies fossiles et la consommation de viande et de lait doivent être diminuées drastiquement. Le CO_2 provient quant à lui de la respiration des êtres vivants et de la combustion d'énergie fossile (pétrole, charbon, etc.). Le CO_2 des êtres vivants est stocké dans la biomasse végétale. En ce qui concerne le CO_2 anthropique (combustion d'énergie fossile), il est nécessaire de diminuer ces utilisations via deux

biais : diminution de la consommation énergétique (isolation des habitations, lieux de travail, etc. et développement de systèmes efficaces) et substitution des énergies fossiles par des énergies dites « renouvelables » et moins carbonées.

Concernant les usages à décarboner, les principaux sont l'industrie, la mobilité et l'habitat et e tertiaire. La principale solution est de subtitué les consommations fossiles fortement carbonées (charbon et pétrole) par des alternatives moins carbonées (gaz, électricité) ou renouvelable (biogaz, biomasse solide, électricité renouvelable).

Dans le domaine des transports, l'électrification des usages commence à progresser et permet réduire les émissions de gaz à effet de serre, mais aussi mes émissions locales. Dans le domaine de la mobilités, ces dernières ne sont pas à ignorer dans l'équitation du développement de nouvelles motorisations. Les Zones à faibles émissions contribuent à favoriser les véhicules émettant peu ou pas de particules et de NOx. Dans ce contexte favorable à l'électrification, l'hydrogène est une solution permettant d'augmenter l'offres de véhicules « zéro émissions locales », notamment aux véhicules lourds pour lesquels la solution électrique montre ses limites (autonomie, temps de recharge, flexibilité sur les usages) : taxis, bus, poids lourds, trains, navires voire même avion sont des exemples de véhicules dans lesquels la mobilité hydrogène commence à se déployer.

Dans le domaine de l'industrie, l'hydrogène peut jouer un double rôle. Tout d'abord, de nombreuses industries consomment de l'hydrogène carboné produit à partir de gaz naturel ou de coupes pétrolières. En France, la quantité d'hydrogène est de 800 000 t/an donc les principaux secteurs consommateurs sont le raffinage, les engrais et la chimie. D'après l'AFHYPAC[3], la production mondiale d'hydrogène est de 60 millions de tonnes La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau permet d'envisager une decarbonation de ces usages actuels. Cette production par électrolyse ouvre aussi la possibilité de produire de l'hydrogène pour de nouveaux usages industriels notamment la production de carburants de synthèse ou la sidérurgie (l'hydrogène y jouerait un rôle de réducteur non carboné pour le minerai de fer).

De plus, un des principaux verrous à l'utilisation des énergies dites « renouvelables » est leur instabilité de production énergétique dans le temps et d'espaces. Par exemple, les cycles jour-nuit imposent aux champs photovoltaïques une

production pendant la journée qui atteint son pic à midi. Cette production n'est pas en phase avec la consommation des foyers qui se situe plutôt en début de journée lors du levé et en fin de journée lorsque les gens rentrent chez eux après leur journée de travail. Le stockage peut encore est assuré à l'aide de batterie ou de stations de pompage hydraulique. En ce qui concerne les cycles intersaison, on observe que la consommation diminue l'été alors que la production photovoltaïque augmente et inversement l'hiver. Les batteries ne sont pas adaptées pour stocker cette énergie. Ainsi, l'enjeu est donc ici de réussir à stocker cette énergie lors des pics de production et de la restituer lors des pics de consommation. Le passage à l'hydrogène permet d'envisager de nouvelles voies de stockage et de gestion de ces intermittences.

Dans ce contexte, où l'hydrogène est un vecteur permettant à la fois d'envisager la décarbonation des usages et un lien fort avec les énergies renouvelables électriques, l'ADEME a financé cette thèse afin de permettre l'amélioration d'un procédé qui permet cette production d'hydrogène : l'électrolyse de l'eau.

Contexte technologique

L'intérêt de l'électrolyse de l'eau est qu'elle produit l'hydrogène qui est un gaz qu'il peut soit être consommé dans l'industrie ou la mobilité soit que l'on peut stocker sur de longue période sous forme de liquide, gaz compressé ou en l'associant à du CO_2 pour en faire du méthane (CH_4).

C'est pour les raisons évoquées ci-dessus que l'hydrogène fait partie de nombreux plans de relance au niveau mondial, notamment en France et en Allemagne. Parmi les différentes technologies d'électrolyse, la technologie alcaline, cible de cette thèse, est la plus mature et la plus répandue.

La réaction traduisant la décomposition électrochimique de l'eau dans un électrolyseur est la suivante :

$$H_2O_{(liq)} + \Delta H \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$

Les propriétés de l'hydrogène sont à la fois un avantage et un désavantage. En effet, la quantité d'énergie produite par la combustion d'un kilogramme d'hydrogène équivaut à celle d'environ 3 kilogrammes de diesel, mais la densité de l'hydrogène à pression atmosphérique est extrêmement faible comparée à celle des autres combustibles. Il faut

donc le compresser afin de pouvoir stocker de l'énergie dans un volume acceptable. Au niveau du procédé d'électrolyse alcaline, on peut observer qu'aucun gaz à effet de serre ne se trouve dans les produits de la réaction ce qui en fait un procédé propre (et l'utilisation ne produit que de l'eau qui ne participe pas directement au réchauffement climatique). Cependant, l'énergie nécessaire ainsi que le coût d'une unité de production font que l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau reste actuellement cher. Cette thèse a pour but de contribuer à l'amélioration de l'efficacité technico-économique d'une cellule d'électrolyse via la simulation numérique.

Contexte scientifique

L'histoire du procédé d'électrolyse commence en 1785 quand le générateur d'électricité statique de Martinus van Marum a été utilisé pour réduire de l'étain et du zinc à partir de leur sel. L'histoire de l'électrolyse de l'eau quant à elle commence en 1800 quand William Nicholson et Anthony Carlisle réussirent à décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. Il a fallu attendre 1836 pour que Michael Faraday publie ses deux lois de l'électrolyse et fixe la terminologie associée à l'électrolyse (anode, cathode, électrolyte, etc.). L'équation de la réaction montre que les produits de la réaction d'électrolyse de l'eau sont sous forme gazeuse ce qui fait donc de ce procédé un système diphasique.

Les systèmes diphasiques ont pour avantage de promouvoir les transferts de masse et transferts de chaleur. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, ces avantages sont mitigés par certains désavantages. En effet, les bulles étant des gaz alors elles font office d'isolant et donc augmente la demande en énergie pour produire de l'énergie. Il faut donc réussir à diminuer le taux de gaz dans la cellule d'électrolyse tout en maximisant la production. Deux approches sont possibles pour améliorer ce procédé, l'approche expérimentale et l'approche numérique. L'approche numérique a pour majeur avantage de demander très peu d'investissement financier tout en permettant d'explorer l'effet des paramètres d'entrée sur les paramètres de sortie.

Néanmoins, malgré de nombreuses études sur le sujet, la modélisation des phénomènes diphasiques reste très compliquée à faire. Les différentes formulations utilisées couramment (Euler-Euler et Euler-Lagrange) échouent à retranscrire parfaitement la réalité bien que des modèles comme ceux développés par Schillings permettent de s'en approcher. Dans cette thèse, l'approche numérique a été pour d'abord utilisée pour caractériser les phénomènes diphasiques couplés qui se déroulent dans une

cellule d'électrolyse. Ensuite, ces caractérisations ont été utilisées pour identifier un design permettant la meilleure efficacité.

Plan de la thèse

Le but de la thèse étant d'améliorer une cellule d'électrolyse alcaline, le chapitre 1 s'attachera à faire un état de l'art complet du sujet. La première partie du chapitre s'intéressera à faire une revue sur la thématique industrielle pour définir l'objectif d'efficacité à atteindre. Ensuite, les phénomènes électrochimiques et de transfert de charge seront détaillés. Puis, la revue des phénomènes diphasiques impliqués lors de l'électrolyse sera présentée. L'impact des bulles sur les différentes surtensions sera tout particulièrement étudié. Le chapitre se terminera sur une présentation du plan d'expérience qui sera utilisé pour optimiser le procédé. Dans le chapitre 2, les outils mathématiques, expérimentaux et numériques seront présentés. Dans ce chapitre sera notamment présenté l'algorithme d'optimisation qui sera utilisé dans le chapitre 4. Un modèle numérique ne peut être utilisé que s'il est comparé à l'expérimental. Le chapitre 3 aura pour but de présenter cette démarche de validation de la stratégie de calcul. La deuxième partie s'attachera à valider la stratégie d'optimisation présentée au chapitre 2. Le chapitre 4 aura pour but de présenter l'étude de sensibilité des caractéristiques du procédés avec les différents paramètres d'entrée explorés pour enfin donner les résultats de l'étude d'optimisation.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Introduction

L'hydrogène en tant que vecteur énergétique se présente comme l'une des solutions à la problématique de stockage des énergies renouvelables, mais aussi une des solutions pour décarboner les transports et l'industrie. Le Tableau 1.1 ci-dessous est un comparatif du PCI de plusieurs combustibles. Le PCI est l'énergie maximale pouvant être obtenue (hors condensation de l'eau) lors de la combustion. L'hydrogène a l'atout d'avoir un PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) massique très élevé par rapport aux autres combustibles mais de fait de sa très petite masse volumique à pression atmosphérique, son PCI volumique est faible comparé aux autres combustibles. Pour pouvoir profiter au maximum des atouts de l'hydrogène, il est donc important de le compresser ou de le liquéfier.

Tableau 1.1: Pouvoir calorique inférieur spécifique PCI_m et volumique PCI_v de différent combustibles[2]

	PCI_m(MJ kg^{-1})	PCI_v (MJ m^{-3})
Hydrogène (1 atm)	**120**	**12.75**
Hydrogène (350 atm)	**120**	**≈2.40 10^3**
Hydrogène (700 atm)	**120**	**≈4.8 10^3**
Hydrogène liquide	**120**	**≈8.5 10^3**
Essence	44	33.22 10^3
Gasoil	42	35.49 10^3
Fioul domestique	42	35.49 10^3
Propane	46	24.75 10^3
Kérosène	44	35.2 10^3
Gaz naturel	48	31.39 10^3
Fioul domestique	42	35.49 10^3

L'hydrogène est actuellement utilisé dans des secteurs autres que celui du stockage de l'énergie.. La production de cet hydrogène participe aux émissions de gaz à effet de serre. En effet, l'hydrogène actuel est obtenu via le craquage d'hydrocarbure d'origine fossile contribuant au réchauffement climatique. L'électrolyse est devenue avec les planw de relance et de décarbonation de l'industrie une solution pour décarboner les

usages actuels de l'hydrogène. Le procédé Haber Boch qui sert à produire de l'ammoniac pour l'agriculture a besoin d'hydrogène. On peut aussi citer les applications spatiales, le raffinage du pétrole, la réduction du fer dans la sidérurgie.

Pour les utilisation future, l'ADEME[4] a émis un avis technique sur l'hydrogène où est définit quatre enjeux majeurs pour l'hydrogène. Tout d'abord, apporter de la flexibilité aux réseaux énergétiques alimentés par des énergies renouvelables intermittentes via le stockage de l'énergie. Favoriser l'autoconsommation des énergies renouvelables. L'hydrogène aura pour mission de servir de carburant afin de décarboner le secteur du transport. Le secteur des transports représente 33% de la consommation de d'énergie finale française et est responsable de 39% des émissions de CO_2 [5]. Il est donc nécessaire de diminuer les émissions sur ce secteur. Le plus facile énergétiquement parlant serait de diminuer au maximum l'utilisation des véhicules personnels et du fret routier (consommation de nourriture locale, habiter à côté de son lieu de travail).

Néanmoins, même en faisant cela, il restera des véhicules en circulation. Pour ces derniers, l'utilisation de propulsion hybride PAC-batterie (Pile à Combustible) peut être envisagé. L'ADEME insiste bien que la solution hydrogène dans les transports ne doit être privilégié que pour des utilisations et application dans le domaine du transport de personnes collectif ou transport de marchandises. L'hydrogène est embarqué à bord du véhicule sous forme compressé. L'énergie produite sous forme d'électricité et chaleur via la pile à combustible sert à faire tourner un moteur électrique et la chaleur peut être utilisé pour chauffer l'habitacle en hiver[4]. La solution hydrogène a pour avantage d'avoir un temps de recharge de réservoir à peu près égale à celui des voitures thermiques conventionnelles. Un des points faibles de l'utilisations de PAC est que l'hydrogène doit être extrêmement pur (le lecteur peut se référer au Tableau 1.2). Ceci demande donc l'utilisation de procédé de purification coûteux. Elle permet aussi d'embarquer une plus haute puissance. Accessoirement, on peut aussi rappeler que BMW avait développé une voiture et bus hydrogène à propulsion thermique[6]. Cette voie n'a pas été poursuivie.

. L'hydrogène est généralement stocké sous pression dans des bonbonnes à des pressions allant de 5 à 700 bar[7].

L'hydrogène peut aussi être un moyen de décarboner les réseaux de gaz. Il peut soit être directement dans les réseaux de gaz de ville à hauteur de 8% (20% dans certaines conditions)[4]. Il peut être aussi être associée à du CO_2 pour recréer du méthane via le procédé de méthanation. La méthanation permettrait donc de réinjecter le méthane

directement dans le réseau gazier[4]. Le Tableau 1.2 résume les exigences de pureté et de pression pour les différentes applications citées précédemment.

Tableau 1.2: Exigences des différents procédés d'après Bensmann et al. [7]

Applications	p		Pureté	
	p_{min}	p_{max}	Espèce	Quantité
Propulsion de véhicule PAC	350	700	H_2O O_2 C_yH_x CO_2 CO	5 ppm 5 ppm 2 ppm 2 ppm 0.2 ppm
Production d'électricité PAC	5	700		
Méthanation	1	86	H_2O O_2	mol% <µmol mol^{-1}
Injection dans le réseau de gaz de ville	5	85	H_2O O_2	0.01 mol m^{-3} (P<10 bar) 0.002 mol m^{-3} (P>10 bar) 3 mol-% (P<16bar) 10 ppm (P>16 bar)
Production d'ammoniaque	150	250	H_2O O_2	Quelques ppm Quelques ppm
Hydrodesulfurisation Craquage Réduction du fer	20 70 150	80 200 250		

Les électrolyseurs alcalins ont été les premiers électrolyseurs à être utilisés dans l'industrie. La pression maximum actuelle obtenue dans un électrolyseur industriel est de 200 bar (NEL Hydrogen). Ainsi, afin de remplir ces exigences, un électrolyseur n'est pas suffisant. Plusieurs étages de compression sont nécessaires pour certaines applications, notamment la propulsion de véhicule. De plus, il est recommandé que l'hydrogène ne dépasse pas 404K. Il faut donc le refroidir entre deux étages de compression et donc utiliser un refroidisseur. Dans les électrolyseurs alcalins, l'hydrogène est en contact avec l'électrolyte et donc par transfert de masse, l'hydrogène est contaminé par de l'eau. Bien qu'il y ait une membrane, l'oxygène peut aussi contaminer l'hydrogène. Donc un déshumidificateur est aussi nécessaire. Tous ces composants sont d'autant plus d'énergie dépensée.

Dans cette étude, le focus est fait sur l'électrolyseur. L'électrolyseur est système technologique qui accueille le procédé électrochimique diphasique. Il faut donc comprendre les enjeux du génie électrochimique et ceux de la mécanique des fluides diphasique.

Dans les décennies précédentes, Hine *et al.* [8] et Nagai *et al.* [9]–[12] ont étudiés l'électrolyses de l'eau alcaline. Nagai *et al.* [9]–[12] a prouvé qu'il existait un design optimum (qui permet une tension de cellule basse) pour une géométrie donné. Cette thèse a pour but de trouver les meilleurs design et point de fonctionnement permettant l'hydrogène le moins couteux possible en prenant en compte les coûts d'opération ($OPEX$) mais aussi d'investissement ($CAPEX$). Pour cela, il faut d'abord comprendre l'impact des bulles et des dégagements gazeux sur les notions du génie électrochimique.

Ce chapitre présentera donc dans un premier temps un état de l'art industriel qui aura pour but de définir les performances actuelles des électrolyseurs. Ensuite, les notions du génie électrochimique seront définies. Puis, les mécanismes diphasiques seront détaillés ainsi que l'impact de la présence des bulles sur les notions du génie électrochimique. Enfin, une bibliographie des propositions d'amélioration formulées par le passé et celle proposée par cette thèse sera présentée.

2 Etat de l'art industriel

2.1 Composant d'une centrale de production d'hydrogène

Dans la section précédente, il a été démontré que pour chaque utilisation, il y avait des exigences et des contraintes. Pour remplir ces exigences et ces contraintes, l'électrolyseur seul ne suffit pas. Pour obtenir la pression désirée et la pureté nécessaire, il faut ajouter à l'électrolyseur un compresseur et un déshumidificateur. Enfin pour éviter les risques d'explosion entre les étages de compression, il est nécessaire d'ajouter un échangeur thermique actif (cycle frigorifique) ou passif (refroidissement atmosphérique). Ces rajouts ne sont pas gratuits, en effet les cycles de compression, la purification et le refroidissement (si un cycle frigorifique est utilisé) demande de l'énergie. Il est donc important d'étudier ces composants.

2.1.1 Compresseur(s)

La compression de l'hydrogène dans les centrales de production d'hydrogène est principalement effectuée par compression mécanique. Les tendances de recherche se penchent sur la compression électrochimique. Le calcul de l'énergie utilisé pour compresser l'hydrogène à la pression souhaitée est obtenu en faisant l'hypothèse isentropique. Le rendement isentropique des compresseurs est autour de 80%. Il faut aussi prendre en compte les pertes mécaniques en prenant un rendement mécanique de 90%[7]. Ces deux valeurs de rendement ne sont que des ordres de grandeur. En effet, les valeurs peuvent changer en fonction de la pression. Comme il a été vu dans l'introduction, il est nécessaire de rester sous les 404K donc, selon la compression souhaitée, plusieurs étages de compression sont nécessaires.

La relation pour calculer l'énergie se formule via l'équation (1.1.)

$$w_{com} = \frac{H_{out}(p_{out}, T_{out}, X_{H2O\,out}) - H_{in}(p_{in}, T_{in}, X_{H2O\,in})}{\Phi_{is}\,\Phi_{mec}} \qquad (1.1.)$$

H_{out} et H_{in} l'enthalpie de sortie et d'entrée en J kg^{-1}, Φ_{is} et Φ_{mec}les rendements isentropique et mécanique.

En faisant, l'hypothèse que l'hydrogène est sec, on peut utiliser l'équation (1.2.) pour l'énergie et l'équation (1.3.) pour la puissance.

$$w_{com} = \frac{1}{\Phi_{is}\Phi_{mec}} Z_{H_2} \frac{R}{M_{H_2}} T_{in} \frac{\gamma_{H_2}}{\gamma_{H_2} - 1} \left[\left(\frac{p_{out}}{p_{in}} \right)^{\frac{\gamma_{H_2}-1}{\gamma_{H_2}}} - 1 \right] \quad (1.2.)$$

$$P_{com} = q_{m_{H_2}} \frac{1}{\Phi_{is}\Phi_{mec}} Z_{H_2} \frac{R}{M_{H_2}} T_{in} \frac{\gamma_{H_2}}{\gamma_{H_2} - 1} \left[\left(\frac{p_{out}}{p_{in}} \right)^{\frac{\gamma_{H_2}-1}{\gamma_{H_2}}} - 1 \right] \quad (1.3.)$$

Z_{H_2} le facteur de compressibilité de l'hydrogène, $q_{m_{H_2}}$ le débit massique d'hydrogène kg s^{-1}, γ_{H_2}le rapport la capacité thermique à pression constante sur la capacité thermique à volume constant.

Le Tableau 1.3 présente les énergies de compression nécessaire sous plusieurs hypothèses. On observe qu'il est plus avantageux de recourir à au moins un étage compression pour passer de 1 à 300 bar.

Tableau 1.3: Energie de compression pour différent cas avec Z_{H_2}=1 et γ_{H_2}=1.4

	Cas N°1	Cas N°2	Cas N°3	Cas N°4	Cas N°5	Cas N°6
p_{in} (bar)	1	1	1	1	100	1
p_{out} (bar)	30	30	30	100	300	300
$\Phi_{is}\Phi_{mec}$ (-)	0.75	0.5	0.75	0.75	0.75	0.75
T_{in} (K)	303	303	353	303	303	303
w_{com} (kWh kg^{-1})	2.41	3.62	2.81	4.45	0.67	7.44

2.1.2 Echangeur thermique atmosphérique et cycle frigorifique

Les échangeurs thermiques atmosphériques sont des échangeurs qui se servent de l'air ambiant pour refroidir l'hydrogène. Ce type d'échangeur a pour avantage de ne pas demander l'injection d'énergie. Cependant, il est limité en termes de flux de chaleur qu'il peut prendre à l'hydrogène. Quand le flux devient trop important, on peut utiliser un cycle frigorifique. Pour dimensionner cet échangeur, on peut utiliser l'équation suivante :

$$P_{thermique} = q_{m_{H_2}} Cp_{H_2} \Delta T \quad (1.4.)$$

$P_{thermique}$ la puissance thermique transféré à l'hydrogène en W, Cp_{H_2}la capacité thermique massique de l'hydrogène en J kg^{-1} K^{-1}, ΔT la différence de température voulue en K.

Cette équation n'est valable que dans le cas d'une transformation isobarique. Dans le cas où l'hydrogène perd en pression, l'équation suivante doit être utilisée :

$$P_{thermique} = q_{m_{H_2}}\left(H_{out}(p,T,\ X_{H2O}) - H_{in}(p,T,\ X_{H2O})\right) \quad (1.5.)$$

$$w_{thermique} = \left(H_{out}(p,T,\ X_{H2O}) - H_{in}(P,T,\ X_{H2O})\right) \quad (1.6.)$$

La puissance dépensée par le compresseur doit prendre en compte l'efficacité maximale (COP) du système frigorifique en prenant en compte les pertes d'irréversibilités. La puissance devient alors équation (1.7.) et l'énergie équation (1.8.)

$$P_{frigo} = \frac{P_{thermique}}{COP\ \Phi_{is}} \quad (1.7.)$$

$$w_{frigo} = \frac{E_{thermique}}{COP\ \Phi_{is}} \quad (1.8.)$$

COP l'efficacité maximale théorique

2.1.3 Déshumidificateur et procédé adsorption-régénération

Afin de parvenir à atteindre les exigences de taux d'humidité, il est souvent utilisé des procédés d'adsorption-régénération. D'après Bensmann *et al.* [7], les colonnes d'adsorption-régénération sont composées de dessiccateurs solides, comme de l'alumine, du gel de silice ou des tamis moléculaires. Dans le cas de la purification, il est nécessaire deux colonnes d'adoptions une qui sert à l'adsorption et une qui sert à la régénération. Cette dernière est régénérée et préparée pour la phase d'adsorption. La détermination de la quantité d'énergie dépensée est difficilement calculable, elle nécessite l'utilisation d'équation d'état de la thermodynamique. Cependant, on peut donner une première estimation qui va de 0.625 kWh kg^{-1} à 7.5 kWh kg^{-1}.

2.2 Electrolyseur

L'électrolyse de l'eau peut se faire dans différentes conditions de pression, température et pH. Dans cette section, nous verrons qu'en fonction des conditions de températures et de pH, les technologies ne sont pas les mêmes. Puis, nous nous concentrerons sur celle qui sera étudiée dans cette thèse : l'électrolyse alcaline.

2.2.1 Généralité sur les électrolyseurs

La littérature donne en générale trois types d'électrolyse : l'électrolyse alcaline de l'eau, l'électrolyse acide ou électrolyse PEM et l'électrolyse haute température SOEL[13]. Les trois types d'électrolyse suivent le même principe. Une tension ou une intensité est imposée entre deux électrodes situées dans un électrolyte (liquide ou solide). L'énergie fournie via l'électricité provoque une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ce qui diffère entre ces technologies est les demi-réactions et le porteur de charge (Tableau 1.4).

Tableau 1.4: Demi-équations des trois types d'électrolyses

Electrolyse alcaline	**Electrolyse PEM**	**Electrolyse HT**
<u>*Oxydation anodique*</u>	<u>*Oxydation anodique*</u>	<u>*Oxydation anodique*</u>
$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
<u>*Réduction cathodique*</u>	<u>*Réduction cathodique*</u>	<u>*Cathodic reduction*</u>
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

Le Tableau 1.5 montre que les différences de conditions thermodynamiques entre les différentes technologies. On peut aussi observer que les technologies PEM et SOEL permettent d'obtenir une densité de courant. Le verrou majeur technologique des technologies PEM est la nécessité d'utilisation de matériaux précieux aux électrodes (platine, iridium). La membrane qui sert aussi d'électrolyte a aussi tendance à se détériorer rapidement. Ainsi bien que les électrolyseurs PEM permettent de produire de l'hydrogène plus rapidement que les électrolyseurs alcalin leur coût de production et leur plus faible durée de vie t_{elec} rendent la technologie trop coûteuse (90 kh vs 10 à 50 kh pour les électrolyseurs PEM). Les électrolyseurs alcalins bien que moins coûteux ont aussi leur verrous technologiques (surtout dans le cadre d'un couplage avec des énergies renouvelables par essence intermittentes). En effet, les électrolyseurs alcalins sont plus inertiels que les électrolyseurs PEM (c.à.d qu'ils mettent plus de temps à atteindre leur régime stationnaire). Il est nécessaire aussi de leur fournir un courant minimum de 10 à 40%[14] de leur courant nominal sous peine de provoquer des courants parasites et des cross-over de gaz (ce qui rend l'hydrogène moins pur). Au niveau thermique, les électrolyseurs alcalins atteignent leur régime permanent en 1h[14].

Tableau 1.5: Caractéristiques principales et point de fonctionnement thermodynamique pour les trois technologies d'électrolyseurs

	Alcalin	PEM	SOE
T (°C)	20-120	20-90	800-1000
Electrolyte	25-30 wt % KOH 20 wt % NaOH	H_2SO_4 (Acide sulfurique)	Y_2O_3-ZrO_2 Sc_2O_3-ZrO_2
ion	OH^-	H_3O^+/H^+	O^{2-}
Intervalle de pression (bar)	1-200	1-350	1-5
j (A cm^{-2})	0.2-0.5	0-3	0-2
Pureté du gaz	>99.5	99.99	99.9
w_v (kWh Nm^{-3})	4.5-7	4.5-7.5	2.5-3.5
t_{elec} (h)	90000	20000	40000
P_s (kW m^{-2})	10	44	

L'état de l'art industriel, dont les résultats sont résumés dans le Tableau 1.6, a révélé qu'il existait quatre grands constructeurs d'électrolyseurs alcalin. Lorsque les données n'étaient pas disponibles, les équations (1.9.) à (1.14.) ont été utilisées. Au niveau européen, il y a NEL Hydrogen constructeur norvégien, seul à proposer des électrolyseurs pouvant aller jusque 200 bar. Leurs électrolyseurs sont les plus performants de tous les électrolyseurs trouvés lors de cet état de l'art. En effet, ils atteignent une tension de 1.84V. Au niveau des conditions thermodynamique, la pression et la température, on observe une tendance d'utilisation d'une température autour des 90°C et d'une haute pression (10 à 200 bar). La raison de ces choix est d'origine thermodynamique et du fait de la nature diphasique de ce procédé. Nous verrons dans les sections 2.3.2.1 et 3, le pourquoi de ces choix. Au niveau de la composition chimique de l'électrolyte, une autre tendance est d'utiliser du KOH plutôt que du NaOH. Ce dernier est dosé à 30% massique. Nous verrons dans la section 2.3.4.1 la raison de ce choix. Un autre paramètre intéressant est la densité de puissance possible. Les électrolyseurs alcalins permettent une densité de puissance entre 4 et 10 kW m^{-2}. Les électrolyseurs ont un coût variable selon la technologie, la puissance, etc. Ainsi le coût au kW est très variable. Aujourd'hui, il se trouve dans un intervalle entre 500 et 1400 € kW^{-1} et dans le futur, il sera possible de le diminuer dans l'intervalle 200 à 700 € kW^{-1}. Avec ces deux derniers paramètres, on peut construire le coût surfacique IC_s, qui se trouve entre 800 et 14000 € m^{-2}.

Tableau 1.6: Caractéristiques techniques d'électrolyseurs industriel alcalin

	q_v (Nm^3h^{-1})	q_m ($kg\ day^{-1}$)	P (kW)	w_v ($kWh\ Nm^{-3}$)	w_m ($kWh\ kg^{-1}$)	I (kA)	U_{cell} (V)	Φ_{elec}	Constructeur	T (°C)	p (bar)	Y (-)
Attawey (FR)	3.73	8	20	5,35	60	9	2.24	55%	Attawey		1	NaOH+Acid
NH 450	450	964	2520	5,6	63	1077	2.34	52%	NH 450	65	10	30% KOH
McLyzer 400-30 (FR)	400	857	2000	4,43	56	957	2.09	59%	McPhy		1-30	NaOH/KOH
Hydrotechnick (DE)	300	643	1320	4,6	52	718	2	63%	Hydrotechnick	95	15	30% KOH
HySTAT-100-10 (CND)	100	214	600	6	67	239	2.51	59%	Hydrogenics		10-27	30% KOH
NEL C-300 (NOR)	300	643	1320	4,4	49	718	1.84	67%	NEL Hydrogen	80	1-200	25% KOH
ZDQ-600 (IND)	600	1285	2760	4,6	52	1500	2	63%	Nuberg	95+/5°	15-20	30% KOH
FDQ400(CHN)	400	857	1760	4,4	49	1800	1.84	67%	TMHE	90	30	30% KOH

$$q_m = \frac{I}{2\,F} M_{H2} 86400 = \frac{j\,S}{2\,F} M_{H2} 86400 \quad (1.9.)$$

$$q_v = \frac{I}{2\,F} V_{mol} 86400 = \frac{j\,S}{2\,F} V_{mol} 86400 \quad (1.10.)$$

$$P = U\,I \quad (1.11.)$$

$$w_v = \frac{P}{q_v} \quad (1.12.)$$

$$w_m = \frac{P}{q_m} \quad (1.13.)$$

$$\Phi_{elec} = \frac{1.23}{U_{cell}} \quad (1.14.)$$

2.2.2 Design des cellules

Comme on peut l'imaginer, il y a autant de design de cellules qu'il y a de constructeurs d'électrolyseurs. De plus ces derniers pour des raisons de confidentialité sont très avares en renseignements. Néanmoins, il est possible d'identifier deux principaux types de design[15]. Le premier est le design conventionnel qui consiste en deux électrodes se faisant face. Les matériaux d'électrodes sont présentés dans la section 2.3.3.2.

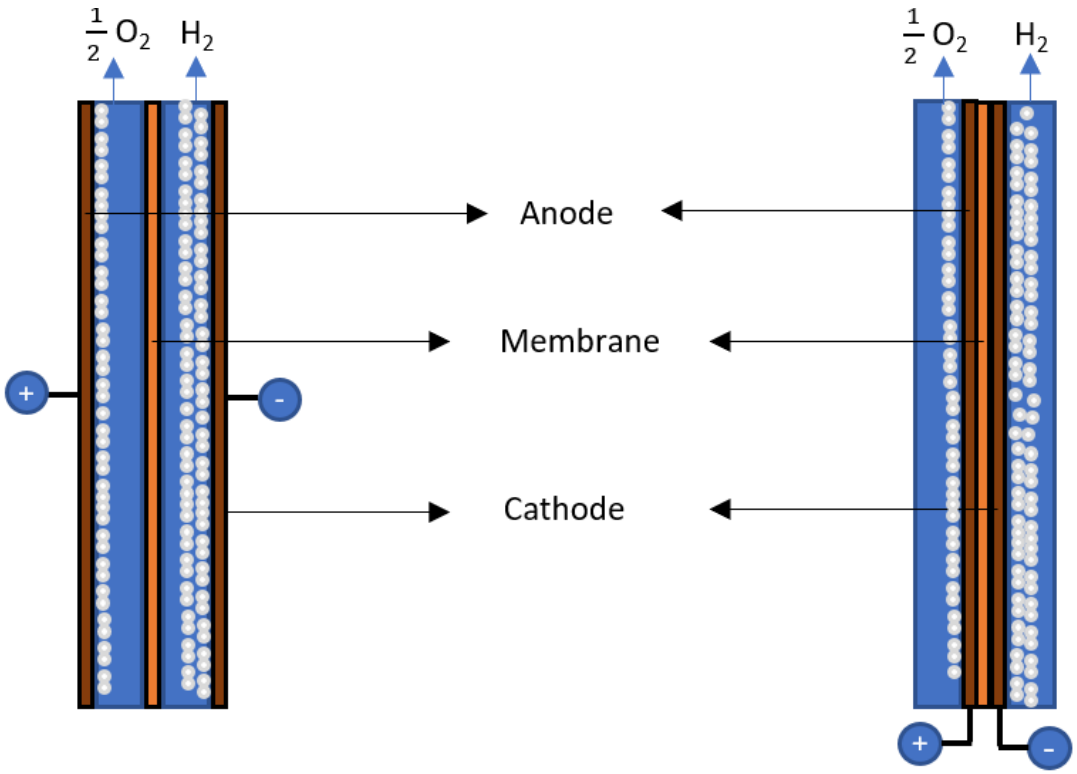


Figure 1.1: Design de cellule d'électrolyse conventionnel (gauche) et zero-gap (droite)

Dans ces électrolyseurs, les électrodes peuvent avoir plusieurs géométries, soit de simples électrodes planes ou alors des électrodes plus compliqué comme les « lantern-blade » électrodes[16] qui promeuvent le départ des bulles. Des électrodes en forme de grillage peuvent être aussi utilisées afin de promouvoir la turbulence[17]. L'anolyte (l'électrolyte du côté anode) et le catholyte (électrolyte du côté cathode) sont séparés par une membrane (section 2.3.4.2). L'avantage de ce type de design est sa facilité de construction dans le cas de la construction d'électrolyseur et la mise en place dans le cas d'expérience en laboratoire. Cependant, comme Nagai *et al.* [9] l'ont remarqué, le défaut majeur de ce design est qu'il y a une distance minimale d'inter-électrode. Ceci implique que la résistance ohmique peut être limitante. Cette distance est de 2mm pour une

électrode de 10cm à une densité de courant de 5000 A m^{-2}. Cette distance minimale dépend de beaucoup de paramètre (hauteur, vitesse de convection forcé, présence de membrane etc.). L'autre design est le design « zero-gap » qui a pour but de remédier à la limitation de l'autre design. Les électrodes sont seulement séparées par une membrane. La distance d'interélectrode est donc déterminer par l'épaisseur de la membrane[15]. Les électrodes utilisées sont des électrodes 3D ou poreuses.

2.3 Génie électrochimique

2.3.1 Equation de base

Les trois équations de base qui régissent un procédé électrochimique. Tout d'abord, l'équation (1.15.) permet de calculer l'énergie nécessaire pour effectuer l'électrlyse.

$$w_{elec} = \int_0^t U_{cell}\, I\, dt = \int_0^t U_{cell}\ \ j\, S\, dt \tag{1.15.}$$

w_{elec} l'énergie en J, U_{cell} la tension de la cellule en V, j la densité de courant en A m^{-2}, S la surface d'électrode en m^2, t le temps d'électrolyse en s.

Le but de tous les ingénieurs impliqués est de diminuer la consommation d'énergie du procédé étudié pour une même production d'hydrogène. Afin d'atteindre son but, trois choix s'offrent à l'ingénieur : diminuer la tension, l'intensité ou le temps. L'influence du paramètre temporel sera explicitée dans une autre section. L'intensité est directement reliée à la quantité d'hydrogène produite via la loi de Faraday (équation (1.16.)). Il est donc écarté de diminuer ce paramètre sous peine de diminuer la production d'hydrogène. Au contraire, on incite actuellement à permettre de plus fortes valeurs : par exemple dans l'appel européen H2020 FC H2 JU du 17 janvier 2017 « Game Changer Electrolyzer » les experts espèrent une proposition d'électrolyseur alcalin avec une densité moyenne de courant appliqué de 1 A cm^{-2} au lieu de 0.3 A cm^{-2} actuellement.

$$q_{m\,H2} = \frac{j\,S}{2\,F} M_{H2} \tag{1.16.}$$

F la constante de Faraday en C mol^{-1}, M_{H2} la masse molaire de l'hydrogène en kg mol^{-1}

Il reste donc la tension à optimiser. La tension de cellule est une somme de plusieurs tensions (équation (1.17.)).

$$U_{cell}(j) = E_{rev}(T,p) + \sum R\, j + \eta_{act}(j) + \eta_{conc}(j) \qquad (1.17.)$$

E_{rev} la tension réversible en V, R la résistance électrique en Ω m^2, η_{act}, η_{conc} respectivement la surtension d'activation et de concentration en V.

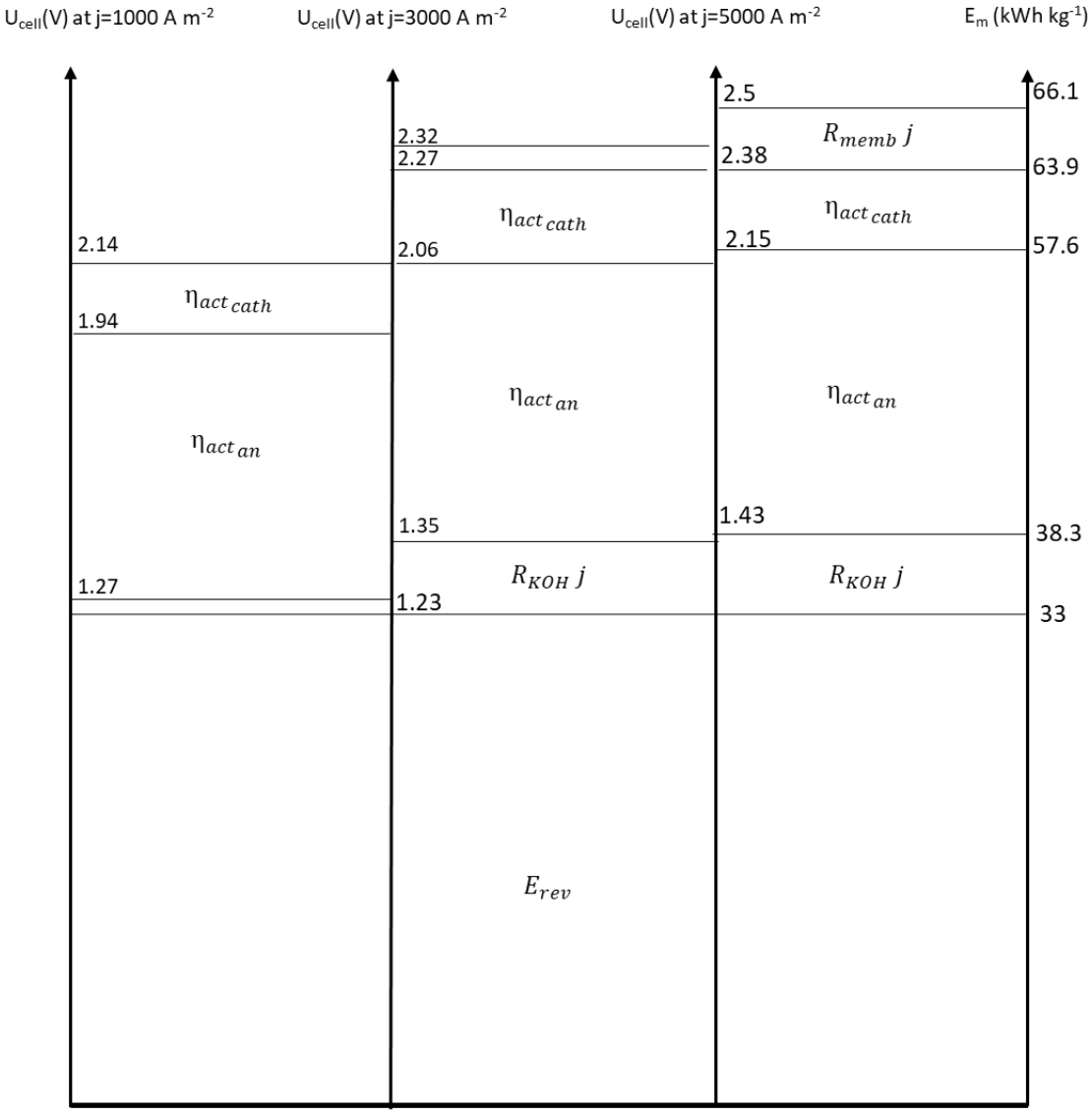


Figure 1.2: Part des surtensions dans l'énergie massique

La Figure 1.2 donne la participation des différentes surtensions dans la tension de cellule. Les prochaines sections auront pour but de définir ces différentes tension et surtensions. Le but assumé de cette thèse est l'exploration des voies de diminution de ce coût énergétique de la production d'hydrogène.

2.3.2 Thermodynamique de l'électrolyse

2.3.2.1 Tension de cellule réversible

Comme vu précédemment l'électrolyse de l'eau s'écrit comme ci-suit :

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2_{(g)}} + \frac{1}{2} O_{2_{(g)}} \quad (1.18.)$$

En faisant l'hypothèse que la réaction électrochimique se fait de manière isotherme. On peut définir l'enthalpie comme ci suit :

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (1.19.)$$

Avec ΔG l'enthalpie libre de formation en J mol^{-1}, ΔH l'enthalpie de formation en J mol^{-1}, T la température en K, ΔS l'entropie de formation J mol^{-1} K^{-1}

L'enthalpie de libre de formation à pressure atmosphérique et pour une température égale à 298K étant 285.8 kJ mol^{-1} et l'entropie de formation est de 163.09 J mol^{-1} K^{-1}, l'enthalpie libre de formation est de 237.23 kJ mol^{-1}[13]. On peut relier l'enthalpie libre de formation à la tension de cellule réversible via l'équation suivante :

$$\Delta G(T) = E_{rev}\, z\, F \quad (1.20.)$$

La tension de cellule réversible est donc autour de 1.23V pour 1bar et 298K. Cette tension représente la tension minimale à appliquer à une cellule d'électrolyse pour commencer l'électrolyse de l'eau. Cependant à cette tension, la quantité d'hydrogène est infinitésimale. La valeur donnée précédemment n'est valable que pour 298K et 1 bar. Afin d'étudier l'influence de la température sur la tension, différents auteurs comme Hammoudi *et al.* [18] utilisent les équation ((1.21.)-(1.24.)). Comme le montre la Figure 1.3, l'utilisation d'une haute température permet d'obtenir une tension réversible plus faible. Au contraire, une haute pression et une haute fraction massique augmentent la tension réversible. Donc d'un point de vue purement thermodynamique, il serait conseillé d'utiliser une température élevée à pression ambiante et une faible fraction massique. Néanmoins, comme nous le verrons dans les sections suivantes, la pression et la fraction massique ont aussi des effets positifs sur la tension de cellule et la température peut avoir des effets néfastes.

$$E_{rev}(T,P) = E_{rev}(T,1bar) + \frac{RT}{nF}\ln\left((P-Pw)^{1.5}\frac{Pw^*}{Pw}\right) + (P-Pw)\left(21.661\ 10^{-6} - \frac{5.471\ 10^{-3}}{T}\right) + (P-Pw)^2\left(-\frac{6.289\ 10^{-6}}{T} + \frac{0.135\ 10^{-3}}{T^{1.5}} + \frac{2.547\ 10^{-3}}{T^2} - \frac{0.4825}{T^3}\right) \quad (1.21.)$$

$$E_{rev}(T,1bar) = 1.50342 - 9.956\ 10^{-4}\ T + 2.5\ 10^{-7}\ T^2 \quad (1.22.)$$

$$Pw = T^{-3.498}\exp\left(37.93 - \frac{6426.32}{T}\right)\exp(0.016214 - 0.13802\ C + 0.1933\ C^{\frac{1}{2}}) \quad (1.23.)$$

$$Pw^* = T^{-3.4159}\exp\left(37.043 - \frac{6275.7}{T}\right) \quad (1.24.)$$

Avec C la concentration en mol m^{-3}, Pw^* et Pw la pression de vapeur de l'eau pur et de l'électrolyte en bar.

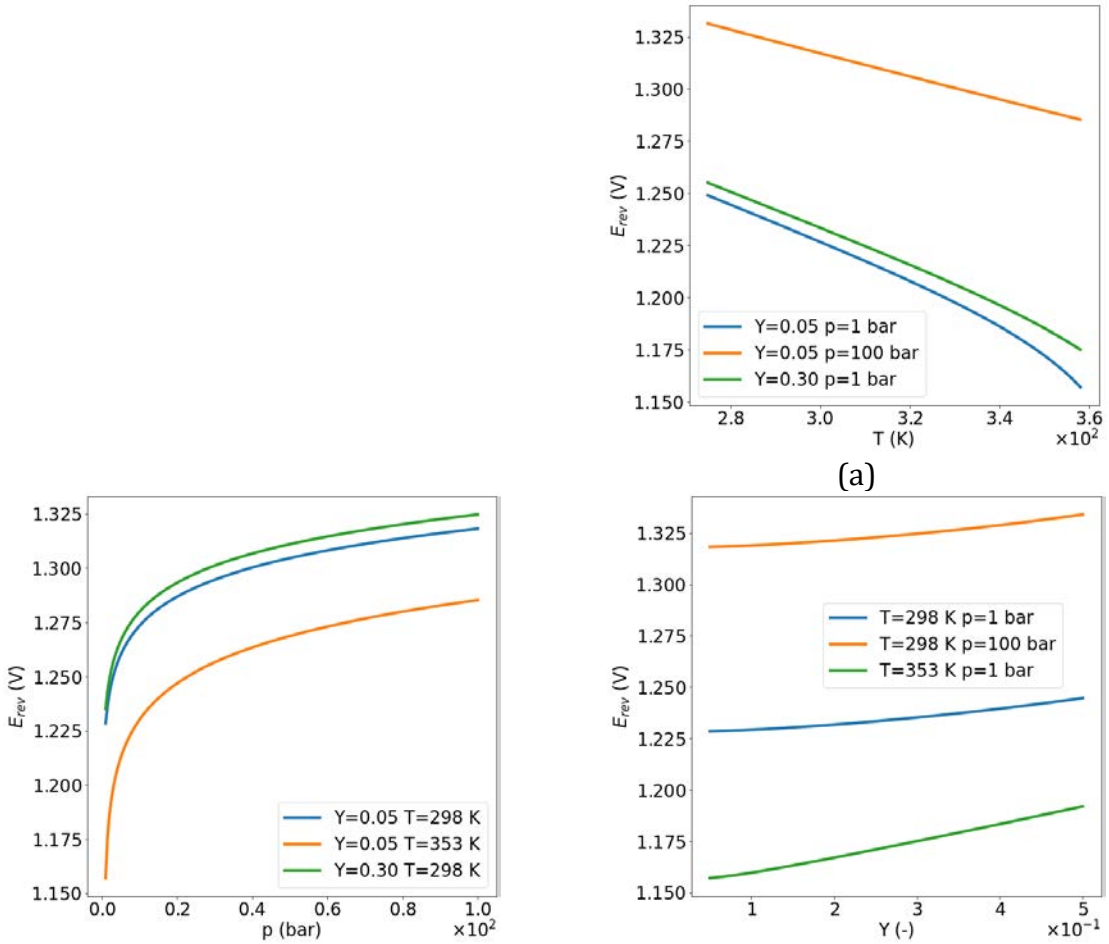


Figure 1.3: (a)Évolution de la tension réversible en fonction de la température, (b) de la pression et de la fraction massique calculée via[18].

2.3.2.2 Corrosion

L'efficacité et la durée de vie d'un électrolyseur sont fortement dépendantes du matériau des électrodes. D'un point de vue thermodynamique, si le matériau n'est pas stable dans les conditions de fonctionnement d'électrolyse alors on peut voir apparaître des phénomènes de corrosion. La corrosion a pour principale conséquence la diminution de l'efficacité de l'électrolyseur car la surtension d'activation augmente avec la disparition du catalyseur. Les notions de catalyseurs et de surtension d'électrolyseurs sont définies dans la section 2.3.3.

On peut aussi citer le fait qu'une partie du courant est utilisée pour participer aux phénomènes de corrosion donc l'efficacité diminue d'autant plus. La solution radicale à ce problème est d'utiliser des matériaux précieux tel que le platine mais elle n'est pas envisageable car ces matériaux sont très onéreux et rares menant donc un $CAPEX$ trop élevé. A la place, il leur a été préféré des matériaux moins nobles comme le Nickel et l'acier inoxydable. Ces matériaux ne sont pas totalement résistants à la corrosion.

Afin de déterminer si le matériau peut résister ou non à la corrosion, on peut faire appel au diagramme de Pourbaix. Le diagramme de Pourbaix est une carte des domaines de stabilités, passivation et corrosion d'un matériaux dans un milieu donnée. Ce milieu est défini par sa tension électrique, température, présence d'espèce soluble et pH. Le diagramme de Pourbaix permet de savoir pour un couple pH-tension électrique si une réaction peut se produire. Les diagrammes de Pourbaix sont souvent découpés en trois zones : la corrosion, la passivité et l'immunité. Les ingénieurs de la chimie sont intéressés de trouver un matériau dont la totalité de son domaine d'existence en commun avec le domaine de stabilité de l'eau. La passivité est obtenue lorsque comme la réaction avec l'eau qui produit un fin film de produit stable qui peut protéger le cœur du matériau.

Enfin, la corrosion est quand le matériau est consommé pour former des espèces dissoutes ou un film avec une mauvaise « électrocatalyté ». La Figure 1.4 montre des exemples de diagramme de Pourbaix pour le Nickel et le Fer à trois températures différentes (298, 353 et 373K). Ils ont été construits en utilisant les hypothèses et les données utilisées dans Beverskog *et al.* [19] et Beverskog *et al*. [20]. Les lignes en pointillé définissent le domaine de stabilité avec l'eau. La principale conclusion que l'on peut en tirer est que le Nickel possède bien un domaine de stabilité avec l'eau et que le fer non.

On le voit, les électrodes de nickel sont stables mais catalysent-elles correctement les réactions électrochimiques souhaitées ? On va définir maintenant dans la prochaine

section la seconde propriété nécessaire du matériau d'électrode, l'électrocatalyse, c'est-à dire l'aptitude à assumer facilement un flux d'électrons donné par la valeur de j.

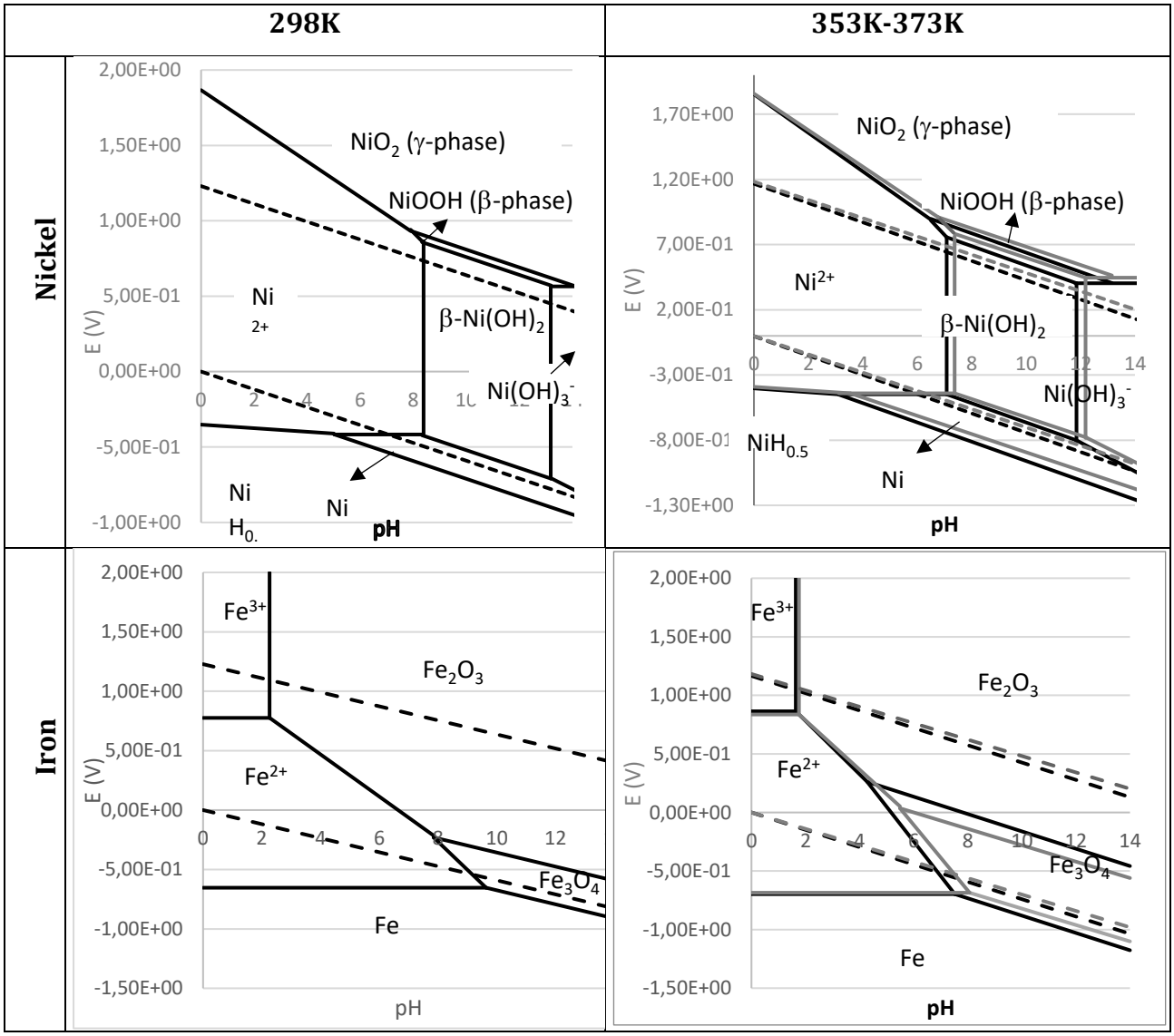


Figure 1.4: Diagramme de Pourbaix du Nickel (haut) et du fer (bar), à gauche la température est de 298K, à droite elle est de 353K (gris) et 373K (noir). La concentration en espèce diluée est de 1 10-6mol L-1

2.3.3 Surtension d'activation

2.3.3.1 Modélisation

La surtension d'activation représente l'énergie d'activation de la réaction électrochimique se déroulant à la cathode et l'anode. Elle est causée par la résistance contre la réaction à l'interface électrolyte-électrode. Cette surtension croît de manière

logarithmique en fonction de la densité de courant. Pour diminuer cette surtension, il est possible d'utiliser d'électrocatalyseur approprié. Un électrocatalyseur est un matériau qui offre de faible parcours d'activation pour une réaction électrochimique donnée. L'activité catalytique dépend de la configuration électronique du catalyseur et de la structure surfacique (structure nanométrique, micrométrique). L'équation qui permet de modéliser l'évolution de la surtension d'activation en fonction de la densité de courant est la loi de Butler-Volmer équation(1.23).

$$j = n\,F\,\left(k_{cath}^{\circ}\ \exp\left(-\frac{\alpha_{cath}\,z\,F\,\eta_{act}}{R_G\,T}\right)\,C_{ox}^{ed} - k_{an}^{\circ}\exp\left(\frac{\alpha_{\ an} z\,F\,\eta_{act}}{R_G\,T}\right)\,C_{red}^{ed}\right) \qquad (1.25.)$$

C_{ox}^{ed}et C_{red}^{ed} la concentration de l'oxydant et du réducteur à l'électrode, k_{cath}°et k_{an}°les coefficient de vitesse de réactions cathodique et anodique en m s^{-1}, R_G est la constante des gaz parfait en J K^{-1} mol^{-1}, $\alpha_{\ cath}$ et $\alpha_{\ an}$ les coefficient de transfert de charge.

Vu la complexité de l'équation (1.23.), nous verrons dans le chapitre 2 comment la simplifier pour faciliter son usage. En regard avec les équations précédentes, on peut conclure qu'un bon électrocatalyseur possède un haut coefficient de transfert de charge et une haute densité de courant d'échange. Avant de rentrer dans la revue des matériaux d'électrocatalyse, il est important déconstruire l'idée que les réactions se déroulent en une étape simple. En effet dans la littérature, l'OER et l'HER (oxygen and hydrogen evolution reaction) sont soit modélisées en réaction à 2 ou 3 étapes. Ces étapes sont nommées Volmer, Tafel, Heyrovski. L'étape Volmer est une réaction électrochimique d'adsorption ou de désorption. La seconde réaction (Tafel) est une réaction chimique de désorption ou adsorption. La dernière étape est une autre étape électrochimique de désorption ou adsorption. D'après Strmcnik, l'HER peut-être modélisé via les trois étapes. La première étape (Volmer) est la décharge de l'eau et la formation d'hydrogène adsorbé. L'étape suivante est soit l'étape Heyrovski ou l'étape Tafel. Ces étapes peuvent se dérouler soit alternativement soit simultanément.

Dans la littérature, les OER et HER (oxygen and hydrogen evolution reaction) sont décrites comme des réactions en 2 (HER) ou 3 étapes (HER/OER). Les étapes sont appelées réactions de Volmer, Tafel, Heyrovski. La première réaction est une adsorption ou une désorption électrochimique, la deuxième est une désorption ou une adsorption chimique et la troisième est une désorption ou une adsorption électrochimique. Par exemple, la HER peut être décrite comme suit équation (1.26.) à (1.28.).

Volmer $$H_2O + e^- \rightarrow HM + OH^- \quad (1.26.)$$

Heyrovsky $$H_2O + HM + e^- \rightarrow H_2 + OH^- \quad (1.27.)$$

Tafel $$2HM \rightarrow H_2 \quad (1.28.)$$

D'après Santos *et al.* [21], l'étape limitante dépend de la valeur de la surtension. Si la surtension est faible alors la première étape du fait que le transfert d'électron n'est pas aussi rapide que l'adsorption d'hydrogène. Quand la surtension est élevée, alors l'étape de désorption est l'étape limitante.

La modélisation des étapes de l'OER est plus difficile. Santos *et al.* [21] proposent la même modélisation que pour l'HER. Selon ces auteurs, l'étape limitante dépend de la température. Pour une température basse, c'est la première étape qui est l'étape limitante. Pour une température élever, c'est l'étape de recombinaison. L'auteur attire l'attention sur le fait que ces affirmations ne seraient correctes que pour une électrode en Nickel (le lecteur peut se référer à Schalenbach *et al*. [22] si il souhaite une proposition de mécanisme plus complexe).

Volmer $$OH^- \rightarrow OH^-_{ads} + e^- \quad (1.29.)$$

Heyrovsky $$OH^- + OH^-_{ads} \rightarrow O_{ads} + H_2O + e^- \quad (1.30.)$$

Tafel $$O_{ads} + O_{ads} \rightarrow O_2 \quad (1.31.)$$

Ces modélisations permettent de mieux comprendre les mécanismes derrières l'OER et l'HER. Cependant, dans la littérature la modélisation préférée pour caractériser les matériaux est celle de Tafel ou Butler-Volmer.

2.3.3.2 Matériaux d'électrocatalyse

Le meilleur matériau tant en de durabilité qu'en tant de performance énergétique est le platine. Cependant, comme le montre le Tableau 1.7: Prix de quelques métal dans plusieurs devises[23], ce matériau a un prix prohibitif qui empêche son utilisation. Nous avons vu que le nickel avait une bonne résistance à la corrosion en milieu alcalin.

Tableau 1.7: Prix de quelques métal dans plusieurs devises[23]

	Prix (£/kg)	**Prix ($/kg)**	**Prix (€/kg)**
Platine	31400	40192	36110
Palladium	12350	15808	14202,5
Or	34144	43704,32	39265,6
Fer	2,81	3,5968	3,2315
Titane	11,95	15,296	13,7425
SS316	3,86	4,9408	4,439

C'est pour cela que dans les années 20, les électrodes de type Raney ont été inventées. C'est une poudre d'Aluminium et de Nickel (inventée en 1926 par Raney) obtenue par broyage d'une solution fondue refroidie de nickel et d'aluminium [24]. La poudre recouvre la surface de l'électrode et est ensuite activée en utilisant une solution forte de NaOH à une température appropriée. L'aluminium est dissous, et une surface poreuse est obtenue. L'aluminium non dissous aide à conserver la structure poreuse. Il existe plusieurs types de Nickel de Raney (certains Nickel de Raney sont des alliages binaires ou ternaires). Selon Sapountzi [25], le Raney Nickel est le plus utilisé actuellement dans les électrolyseurs industriels. Il a les avantages d'avoir une bonne activité, mais il devient instable après plusieurs utilisations intermittentes. Kjartansdóttir *et al.* [26] et Birry *et al.* [27] ont utilisé cette méthode avec un traitement thermique.

L'auteur a fabriqué une électrode de NiAl en utilisant le PVD (dépôt de vapeur par plasma), les électrodes ont ensuite été chauffées à 610°C (une à 10min, une autre à 20min et une dernière à 30min) et l'Al a diffusé dans les électrodes de nickel résultantes avec des pores de 5µm. Une cyclovoltamétrie a été effectuée sur les trois électrodes pour les REL et les REL. Comparées au nickel poli (surtension de 508mV à 100 A m-2), ces électrodes permettent une diminution entre 337mV (pour l'électrode chauffée à 10min) et 385mV (pour l'électrode chauffée à 30min). Les électrodes ont également été testées en pile à 353K et 6M KOH et ont obtenu 0,5 A cm-2 à 1,8V [24]. L'électrode de Raney à base de Ni a été étudiée par Tanaka *et al.* [28]. Il a été prouvé que les électrodes à base de $NiAl_3$ sont meilleures que celles à base de NiAl et de Ni_2Al_3. Pour expliquer ces résultats, Tanaka *et al.* [28] ont mesuré des pores de petite taille dans le $NiAl_3$ par rapport aux autres.

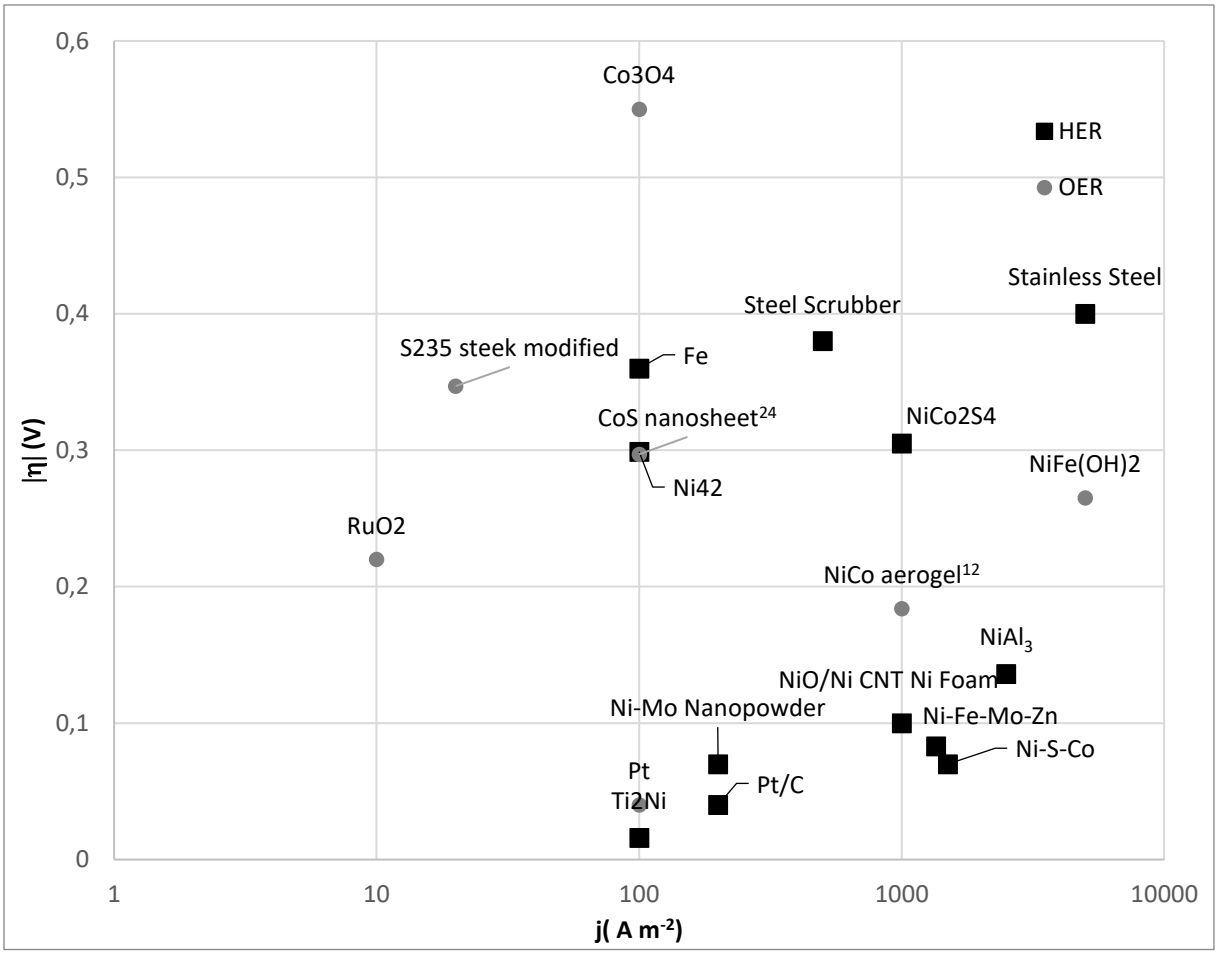


Figure 1.5: Surtensions de plusieurs matériaux d'électrocatalyse en fonction de leur point de fonctionnement

La Figure 1.5 et le Tableau 1.8 présente les résultats de l'état de l'art des recherches sur les électocatalyseurs. Le but est d'utiliser le moins de matériaux précieux comme le ruthénium, iridium tout en permettant le plus petit survoltage possible. Cependant comme le dit Kjartansdottir[29], beaucoup de ces recherches ne peuvent pas encore être utilisés dans les électrolyseurs alcalins industriels car les matériaux se désactivent , se corrodent.

Tableau 1.8: Propriétés électrocatalytiques de plusieurs électrodes étant le siège d'HER ou d'OER

					η_{high}		η_{low}			$\eta_{non\ indiqué}$				
Substrat	**Elec. Cat.**	***T* (K)**	***Y* (-)**	**Réaction**	α	***b*** **(V dec-1)**	j_0 **(A cm-2)**	α	***b*** **(V dec-1)**	j_0 **(A cm-2)**	α	***b*** **(V dec-1)**	j_0 **(A cm-2)**	**Ref**
Ni	Co-W	303		HER		-1.40 10-1			$-4.00\ 10^{-2}$				$9.20\ 10^{-4}$	[30]
Ni	Co-W	343		HER		-9.00 10-2			$-3.00\ 10^{-2}$				$1.10\ 10^{-2}$	[30]
Cu	Ni	298	0.05 KOH	HER							$6.40\ 10^{-1}$	$-9.30\ 10^{-2}$		[31]
Pt		368	0.15 NaOH+0.17 NaCl	HER		-1.70 10-1	8.00		$-6.50\ 10^{-2}$	$2.20\ 10^{-1}$				[32]
Fe		368	0.15 NaOH+0.17 NaCl	HER		-1.50 10-1	2.40		$-1.00\ 10^{-1}$	$1.40\ 10^{-1}$				[32]
Ni		368	0.15 NaOH+0.17 NaCl	HER		$-1.00\ 10^{-1}$	$3.00\ 10^{-2}$		$-1.30\ 10^{-1}$	$9.00\ 10^{-2}$				[32]
Ni	Ni-Mo	303	0.27 KOH	HER								$-1.35\ 10^{-1}$	$3.20\ 10^{-3}$	[33]
Ni	Ni-Mo	343	0.27 KOH	HER								$-1.16\ 10^{-1}$	$7.30\ 10^{-3}$	[33]
AISI 304 SS	Ni-Co	303	0.3 KOH	HER							$8.00\ 10^{-1}$	$-7.51\ 10^{-1}$	$2.90\ 10^{-3}$	[34]
AISI 304 SS	Ni-Co	353	0.3 KOH	HER							$6.20\ 10^{-1}$	$-1.12\ 10^{-1}$	$2.43\ 10^{-3}$	[34]
Ni		383	0.5 KOH	OER								$5.9\ 10^{-2}$	$7.9\ 10^{-7}$	[35]
Ni	$Ni_{0.2}Co_{0.8}La_{O3}$	383	0.5 KOH	OER								$5.0\ 10^{-2}$	$1.30\ 10^{-5}$	[35]
Ni	Raney-Co	383	0.5 KOH	OER								$5.0\ 10^{-2}$	$4.00\ 10^{-6}$	[35]
Ni	Co3O4	343	0.15 NaOH	OER								$8.5\ 10^{-2}$	$7.90\ 10^{-6}$	[35]

2.3.4 Chute ohmique

La chute ohmique est causée par la résistance de l'électrolyte aux transferts d'ion ou des électrodes, connectiques aux transferts d'électrons. Elle dépend donc du type d'électrolyte et de la membrane, la distance entre les électrodes et du matériau d'électrode.

2.3.4.1 Chute ohmique dans l'électrolyte

En l'absence de bulle, la résistance ohmique de l'électrolyte s'écrit :

$$R = \frac{2h}{\sigma} \tag{1.32.}$$

$2h$ l'épaisseur d'électrolyte en m, σ la conductivité électrique en S m^{-1}

La Figure 1.6 montre la dépendance de la conductivité électrique pour deux fluides (NaOH et KOH) à la température et à la fraction massique. Grâce à ces graphiques on comprend pourquoi le KOH est préféré au NaOH comme électrolyte. En effet, le KOH a, de manière générale, une conductivité plus grande que le NaOH. On peut observer que l'évolution de la conductivité en fonction de la température est linéaire alors que l'évolution en fonction de la fraction massique de sel est plus complexe. En effet, il existe un fraction massique optimal qui permet d'obtenir la meilleure conductivité. Cette fraction massique dépend du type d'électrolyte et de la température. Pour le KOH, cette fraction massique est autour des 30%. Pour modéliser l'évolution de la conductivité du KOH en fonction de la température et de la fraction massique, deux références peuvent être utilisés : Gilliam *et al.* [36] et See *et al.* [37].

Gilliam *et al.* [36] propose la relation suivante:

$$\sigma = K_1\, C + K_2\, C^2 + K_3\, C\, T + K_4\, \frac{C}{T} + K_5\, C^3 + K_6\, C^2\, T^2 \tag{1.33.}$$

See *et al.* [37] propose quant à eux la corrélation suivante:

$$\sigma = K_1\, Y_{KOH} + K_2\, T + K_3\, T^2 + K_4\, T\, Y_{KOH} + K_5\, T^2\, {Y_{KOH}}^{K_6} + K_7 \frac{T}{Y_{KOH}} + K_8 \frac{Y_{KOH}}{T} \tag{1.34.}$$

En ce qui concerne le NaOH, il n'existe aucune corrélation dans la littérature. Une corrélation prenant la forme de l'équation (1.35.) a été utilisé pour « fiter » les données expérimentales de Zaytsev *et al.* [38].

$$\sigma = K_1 + K_2\,T + K_3\,{Y_{KOH}}^2 + K_4\,{Y_{KOH}}^3 + K_5\,T\,Y_{KOH} \qquad (1.35.)$$

Les différents paramètres sont disponibles dans le Tableau 1.9.

D'après l'équation (1.35.), pour diminuer la tension de cellule, l'épaisseur d'électrolyte doit être diminuer autant que possible. Cependant, la présence de bulle change ce constat. Nous verrons dans les sections suivantes l'impact des bulles sur la résistance ohmique de l'électrolyte.

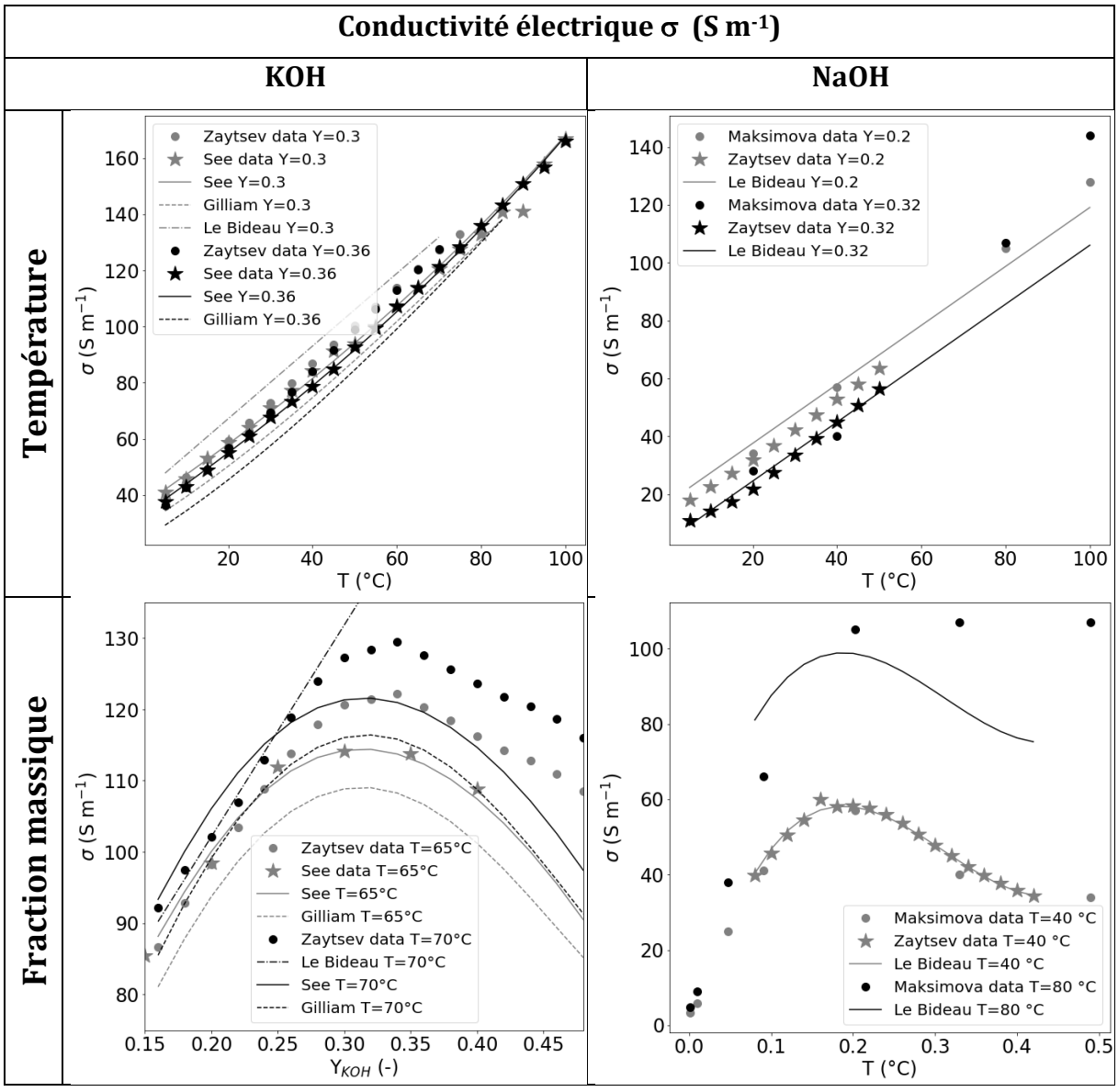


Figure 1.6: Conductivité électrique du KOH et NaOH en fonction de la température et de fraction massique.

Tableau 1.9: Constante pour le calcul des conductivités du KOH et NaOH. Les corrélations ont été comparées sur T= [40;70]°C et Y=[0.16;0.32] pour le KOH.et T= [25;50]°C et Y=[0.08;0.25]. Z est pour Zaytsev et al. [38], S est pour See et al. [37]

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	$\Delta\sigma$	$\Delta\sigma_{max}$	Validity range
See *et al.* [37]	$2.80\ 10^{1}$	$-9.241\ 10^{-1}$	$-1.497\ 10^{-2}$	$-9.052\ 10^{-2}$	$2.591\ 10^{-2}$	$1.765\ 10^{-1}$	6.966	$-2.898\ 10^{3}$	Z:4.63% S:1.25%	Z:11.58% S:7.40%	-15-100°C 0.15-0.45
Gilliam *et al.* [36]	-2.041	$-2.800\ 10^{-3}$	$5.332\ 10^{-3}$	$2.072\ 10^{2}$	$1.043\ 10^{-3}$	$-3.000\ 10^{-6}$			Z:5.88% S:3.04%	Z:10.71% S:14.16%	0-100°C 10^{-3}-0.45
LeBideau KOH[39]	$3.899\ 10^{1}$	$1.914\ 10^{-1}$	$9.993\ 10^{-3}$	$2.208\ 10^{-1}$	3.564				Z:3.34% S:15%	Z:18.83% S:49%	40-70°C 0.16-0.32
LeBideau NaOH[39]	$-4.57\ 10^{1}$	1.02	$3.20\ 10^{3}$	$-2.99\ 10^{3}$	$7.84\ 10^{2}$				Z:1.5% MK:20%	Z:11.7% MK:28%	25-50°C 0.08-0.25

2.3.4.2 Chute ohmique dans les solides

Les résistances des électrodes induites par les connectiques et les électrodes sont souvent négligées car comme le montre la Figure 1.7 , les conductivités des métaux sont 10^5 plus grandes que la conductivité des membranes ou de l'électrolytes. Cependant à haute densité de courant, elle commence à avoir leur importance.

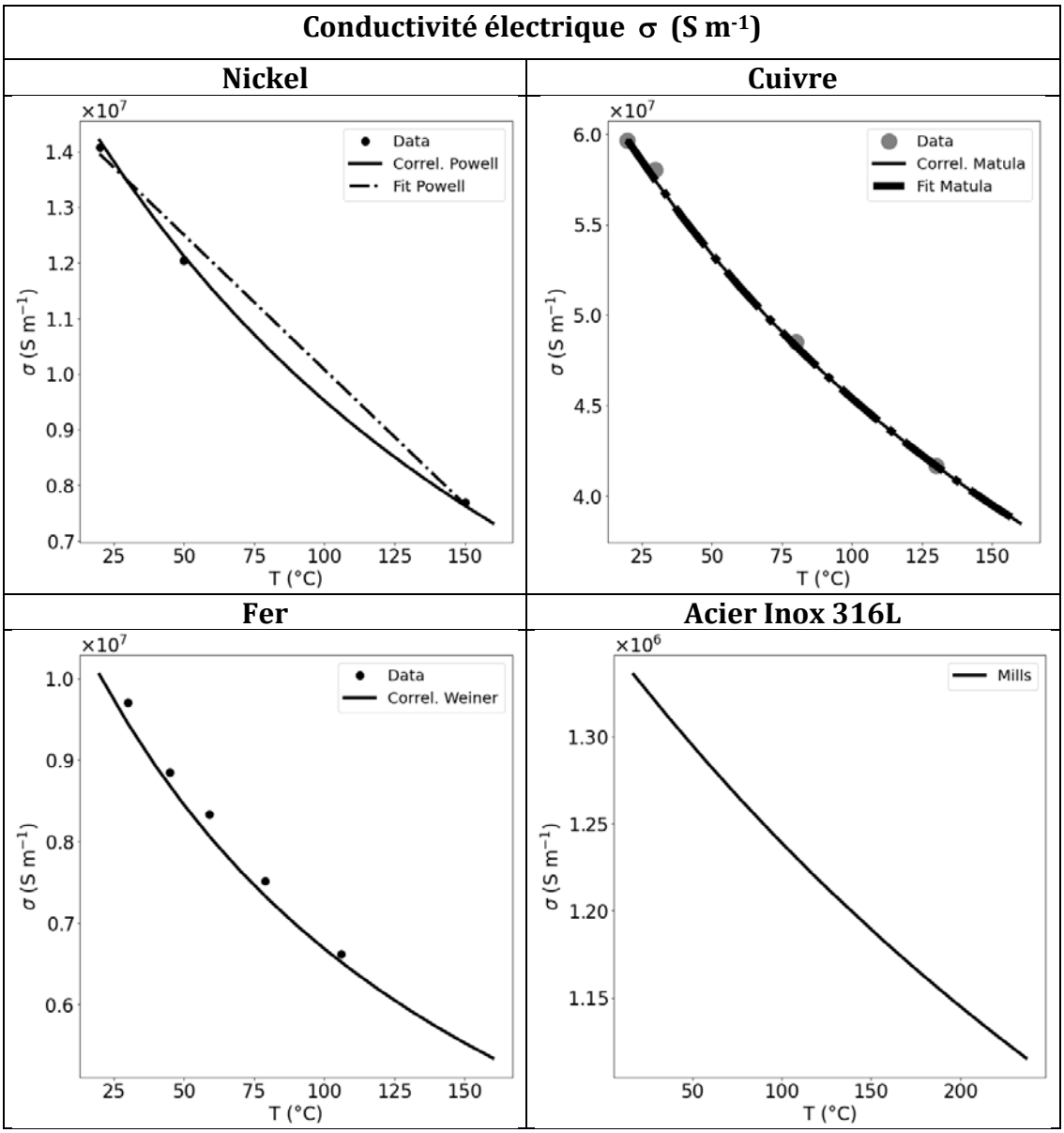


Figure 1.7: Conductivité électrique pour le Nickel[40], Cuivre[41], Fer[42], Acier inoxydable [43]

Le but de la membrane à deux buts : éviter les courts circuits et surtout éviter le mélange des gaz O_2 et H_2. D'après Shiva Kumar[44], [45], la membrane doit avoir une haute stabilité mécanique et chimique dans un milieu basique. Il est préférable que pour éviter que les bulles ne passent pas à travers la membrane tout en assurant le transfert des ions, il faut que la membrane ait une haute porosité et une bonne mouillabilité tout en ayant

des pores d'un rayon moyen autour des 5µm[46]. Un autre des majeurs enjeux des membranes est de bloquer les gaz dissous tout en assurant les transferts d'ion. Dans les années 80, le matériaux de membrane était construit en amiante(Asbestos) [46]. Cependant, ce matériau est dangereux pour la santé et avait une mauvaise stabilité dans les milieux alcalin ainsi qu'une trop grosse perméabilité au gaz.

Afin de trouver un meilleur candidat, des recherches ont été menées et les matériaux comme le Zirfon (ZrO_2). Les performances du Zirfon ont été analysées [47]–[51]. Au niveau électrique, la résistance est 60 à 120 fois plus petite que la résistance que la résistance de l'amiante. Au niveau de la perméabilité, les différentes études ont démontré qu'elle permettait un hydrogène pur[49], [51]. Shiva Kumar *et al.* [45] ont montré qu'une membrane en TiO_2 pourrait aussi remplacer l'ancienne membrane. Ils assurent aussi que le TiO_2 est peu couteux. Enfin, la membrane la plus performante mais aussi la plus couteuse est le Nafion. Les différentes caractéristiques sont présentées dans la Tableau 1.10.

Tableau 1.10: Caractéristiques des membranes

	$2h$ (m)	$j_{U_{cell}=2V}$ (A m^{-2})	R_{memb} (Ω m^2)	σ_{memb} (S m^{-1})	D_{OH^-} (m^2 s^{-1})	Ref
Asbestos	1.50 10^{-3}	3.00 10^3	6.67 10^{-4}		2.51 10^{-11}	[45]
TiO_2	2.50 10^{-4}	6.00 10^3	3.33 10^{-4}			[45]
A_1 (PVC)	1.30 10^{-4}		1.32 10^{-2}	9.85 10^{-3}	1.10 10^{-13}	[52]
A_3 (PVC)	1.40 10^{-4}		2.00 10^{-4}	7.00 10^{-1}	7.81 10^{-12}	[52]
PCA-100	1.62 10^{-4}	2.10 10^3	2.09 10^{-2}	7.74 10^{-3}	8.64 10^{-14}	[53]
PVA-Glu-TiO_2	2.10 10^{-4}	3.80 10^3	2.95 10^{-4}	7.11 10^{-1}	7.93 10^{-12}	[53]
Nafion	2.00 10^{-4}	4.00 10^3	3.23 10^{-5}	6.20		[53]
Zirfon 1	3.00 10^{-4}		2.00 10^{-5}	1.50 10^1	1.67 10^{-10}	[54]
Zirfon 2	3.00 10^{-4}		1.00 10^{-5}	3.00 10^1	3.35 10^{-10}	[39]

2.3.5 Surtension de concentration

La surtension de concentration peut être causé soit par un manque de réactif ou une trop grosse concentration de produits.

2.3.5.1 Réactif

Dans les systèmes électrochimiques comme les électrolyseurs de cuivre, quand la densité de courant atteint une certaine valeur appelée densité de courant limite, le flux de consommation à l'électrode devient égal au flux de diffusion. Ainsi, le transfert d'espèce devient limitant et la densité de courant ne peut plus augmenter. On peut définir la densité de courant limite via l'équation (1.36.).

$$j_{lim} = z\ F\ k\ C_{bulk} \tag{1.36.}$$

j_{lim} la densité de courant limite A m^{-2}, k le coefficient de transfert de masse m s^{-1}, C_{bulk} la concentration d'ion dans le bulk en mol m^{-3}

Le coefficient de transfert de masse dépend de l'électrolyte, de l'ion limitant et de l'écoulement. Dans un écoulement en convection forcée monophasique, on peut déterminer le coefficient k à partir de trois nombres adimensionnels (Re, Sc et Sh).

$$Sh(Re, Sc) = A\ Re^n\ Sc^m + Cst = \frac{k\ L_c}{D_{OH}} \tag{1.37.}$$

$$Re = \frac{\rho\ V_L\ L_c}{\mu_L} \tag{1.38.}$$

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_{OH}} \tag{1.39.}$$

A première vue, l'ion hydroxyle pourrait jouer le rôle d'ion limitant car l'eau est en quantité trop importante pour être limitante. Cependant, d'après Dahlkild[55], l'écoulement imposé par les bulles induit un tel échange qu'il faut une densité de courant autour de 10^8 pour atteindre la densité de courant limite (du point de vue diffusion des espèces). De plus, il est possible que pour maintenir une électrolyse alcaline, un phénomène d'autoprotolyse de l'eau se mette en place ce qui augmente la densité de courant limite[56]. Des phénomènes de limitation par transfert de masse apparaissent à haute densité de courant dans certains cas[57]. Li *et al.* [57] ont observé ce phénomène mais ne savent pas si il est dû à une limitation de diffusion ou à une trop grosse concentration de bulle à la surface de l'électrode. Ainsi, il est admis que cette surtension de concentration η_{conc} est négligeable[58], [59] pour des concentrations d'électrolyte utilisé usuellement (autour de 6M). La surtension de surtension dans ce cas-là, s'écrit comme ci-après équation (1.40.):

$$\eta_{conc} = \frac{R_G\ T}{z\ F} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{lim}}\right) \tag{1.40.}$$

Dans le cas d'un concentration dilué (équivalent à pH 9 à 13), il est possible d'observer un phénomène de limitation[60]. Un point d'inflexion horizontal semble dénoncer un changement de régime d'alimentation de l'anode en ions OH-. La loi de surtension pour des valeurs de densité de courant imposée supérieure à cette valeur j

critique se modifie légèrement à la hausse. L'alimentation en OH- est supposée devenue auto-protolytique plutôt que convecto-diffusive.

Cependant, dès que le pH atteint 14, ce phénomène disparaît car la concentration devient trop importante.

2.3.5.2 Produits de réaction : espèces dissoutes aux interfaces d'électrodes

Il existe néanmoins une surtension de concentration facilement mesurable. Il a été étudié dans différentes publications de Vogt *et al.* [61] et de Dukovic *et al.* [62] ainsi que Gabrielli *et al.* [63]. Lorsque l'électrolyse a lieu, l'électrolyte proche de l'électrode atteint rapidement la saturation du gaz dissout (oxygène ou hydrogène) et la dépasse largement (sursaturation). D'après Zhao *et al.* [64], la valeur de la sursaturation peut être entre 300 et 400. Ainsi d'après la théorie de Nernst, une telle valeur de sursaturation induit une surtension

$$\eta_{conc} = \frac{R_G\, T}{z\, F} \ln\left(\frac{C}{C_{sat}}\right) \tag{1.41.}$$

Avec C_{sat} la concentration de saturation du gaz dissout en mol m^{-3}.

La valeur de cette surtension dépend de la densité de courant et de l'écoulement de l'électrolyte. Pour des densités de courant faibles, le transfert de masse des espèces dissoutes est dominé par la diffusion [64]. Ainsi, la concentration augmente jusqu'à atteindre un maximum lors de la nucléation de la bulle. Dans ce cas précis, on peut s'attendre à une valeur atour de 35mV du côté hydrogène et 70mV du côté oxygène. Quand la densité de courant devient plus importante alors les bulles commencent à participer au transfert de masse [64]. Vogt *et al.* [61] ont étudié la surtension de concentration de 1 à 10^4 A m^{-2}. Dans leur étude, l'équation (1.41.) devient :

$$\eta_{conc} = \frac{R_G\, T}{z\, F} \ln\left(\frac{j}{n\, F\, k\, C_s} + \frac{C_{bulk}}{C_{sat}}\right) \tag{1.42.}$$

Cette surtension augmente jusqu'à une certaine de densité de courant (autour de 1000 A m^{-2}) où le transfert de masse est tellement augmenté par l'agitation des bulles que la concentration en gaz dissout ne peut plus augmenter et donc la surtension atteint un plateau. Vogt *et al.* [61] définissent deux régimes un est contrôlé par la macroconvection (convection induite par l'écoulement de l'électrolyte) et l'autre est contrôlé par la

microconvection (convection induite par l'apparition des bulles à l'électrodes). Pour une intensité en-dessous de 10 A m^{-2}, la macroconvection détermine la valeur de la surtension de concentration car la convection dû aux bulles est minime. A 1000 A m^{-2}, la microconvection détermine la valeur de la surtension de concentration.

3 Phénomène diphasique

3.1 Vie d'une bulle

La vie d'une bulle se découpe en trois étapes : la nucléation, la croissance et le départ.

3.1.1 Nucléation

Avant de commencer, il faut définir la sursaturation. Elle se définit à l'aide de l'équation suivante :

$$\zeta = \frac{C_e}{C_s} - 1 \tag{1.43.}$$

Une autre équation très utile est l'équation de Laplace-Young qui permet de donner la concentration en gaz dissout immédiatement adjacente à l'interface liquide-gaz.

$$C_b = K_H p_b = K_H \left(\frac{2\,\gamma}{r_b} + p_{atm}\right) \tag{1.44.}$$

γ la tension de surface N m^{-1}, p_b la pression de bulle en bar, K_H la constante de Henry en mol m^{-3} bar^{-1}

Lorsque l'électrolyse commence, du gaz est produit sous forme dissoute. Quand la concentration atteint une certaine valeur de sursaturation. Cette valeur de sursaturation où les bulles commencent à apparaître est autour de 5 à 10[65]. La théorie décrivant l'apparition des bulles est la « classical nucleation theory »[65]. Cette théorie définit l'énergie d'activation nécessaire à l'apparition d'une bulle. La principale hypothèse est que le volume du noyau gazeux est suffisamment grand pour que les propriétés thermodynamiques globales s'appliquent. Dans le cadre de cette théorie, la nucléation est définie comme l'évènement où la bulle atteint un rayon appelé rayon critique. La somme de l'énergie qu'il faut fournir pour une interface avec le solide et de l'énergie fournie au nucléa par le gaz dissout à la nouvelle phase est appelée énergie libre de formation d'un noyau de gaz.

$$\Delta G_{Tot} = 4\,\pi\,r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \tag{1.45.}$$

Le rayon critique est atteint lorsque la concentration interfaciale est égale à la concentration du bulk. Le rayon critique s'écrit donc :

$$r_{crit} = \frac{2\,\gamma}{p_{atm}\zeta} \tag{1.46.}$$

Cette théorie prédit le nombre de bulles par unité de volume et temps.

$$J_b = Z \exp\left[-\frac{16\,\pi\,\gamma^3\,\Phi(\theta_a)}{3\,k_b\,T\,(p-p_0)}\right] \tag{1.47.}$$

γ la tension de surface N m^{-1}, k_b la constante de Boltzmann en J K^{-1}, Z le coefficient pré-exponentiel en m^{-3} s^{-1}

Cependant d'après Lubetkin *et al.* [66], cette théorie échoue à prédire le niveau de sursaturation à atteindre. L'un des gros défauts de cette théorie est qu'elle ne prend en compte que le liquide et ne prend pas en compte la nature du gaz.

3.1.2 Croissance et coalescence

Certains aspects de la croissance des bulles ont encore leur part d'ombre. Néanmoins, les recherches de ces dernières décennies, on permit de conclure les choses suivantes. Tout d'abord, la condition pour que la bulle croisse est que la sursaturation soit supérieure à 1. Dans le cas contraire, la bulle fournit du gaz dissout à la phase liquide. D'après Zhao *et al.*[64] et Angulo *et al.* [65], il y a trois régimes de croissance : le régime contrôlé par l'inertie, contrôlé par la diffusion d'espèces et le régime par « direct injection » contrôlé par le régime électrochimique. Le premier régime ne survient que dans les premiers instants (0.01s)[64]. Le régime inertiel est contrôlé par l'interaction dynamique entre le liquide et la bulle. Le deuxième régime est, comme son nom l'indique, contrôlé par le transfert d'espèce. Vogt[67] a étudié ce régime et a conclu qu'il y avait deux mécanismes en compétition. Le premier est le transfert de gaz dissout de l'électrode vers le cœur de l'électrolyte. Le second est le transfert de gaz dissout dans l'électrolyte vers l'interface gaz-liquide. Le dernier régime n'est que rarement observé. Le régime de « direct injection » (dénomination donnée par Zhao *et al.* [64]) a été choisi car le gaz dissout est directement injecté dans la bulle.

La croissance de la bulle suit la loi suivante :

$$r(t) = A\, t^{\beta} \qquad (1.48.)$$

Avec β le coefficient de croissance

Pour le premier régime, le coefficient de croissance est de 1 et pour le deuxième 0.5 et 0.33 pour le dernier régime.

D'après Lee *et al.* [68], la loi de croissance de l'équation (1.48.) prédit bien la croissance des bulles sur les temps courts (en dessous de 0.5s) puis les écarts entre les mesures et les prédictions deviennent de plus importants. En effet, à partir de ce moment, un autre mécanisme entre en jeu : la coalescence. La coalescence définit l'évènement au cours duquel des bulles voisines attachées à l'électrode se meuvent l'une vers l'autre et rentrent en collision pour former une plus grosse bulle[69]. Le moteur principal de la coalescence est la diminution de l'énergie de surface due à la réduction de la surface totale de l'interface gaz-liquide[64]. Les étapes de la coalescence de deux bulles de CO_2 ont été étudiées par Moreno Sato *et al.* [70]. La coalescence se déroule en deux étapes : la formation du cou, propagation des ondes de capillarité. Les mesures montrent que la coalescence débute par le repoussement de la couche de liquide se situant entre les deux bulles. L'amincissement de cette couche forme le début du cou. Lorsque cette couche atteint une épaisseur critique autour de 100nm, il rompt.

L'effondrement de ce cou est le siège de phénomène oscillation et de propagation. Le tout début de la formation du cou (10ns) est d'abord déterminé par les phénomènes visqueux puis passe à un contrôle par les phénomènes inertiels. Tobias *et al.* [71] ont identifié trois types de coalescence qui dépend de la taille de la bulle. En effet lors de leur expérience d'électrolyse à 5000 A m^{-2}, ils ont déterminé que pour des bulles plus petites que 10µm, les bulles croissent rapidement jusque 10µm par transfert de masse. Lorsque deux bulles de 10µm se rencontrent alors elles coalescent directement.

Le second type de coalescence concerne les bulles de 40µm. Les bulles qui atteignent cette taille servent de collecteur central des petites bulles localisées autour de cette bulle. Pour les bulles de 50 à 100µm, les bulles glissent sur la surface et assimilent et coalescent les plus petites bulles. Selon Craig *et al.* [72], les électrolytes utilisés dans l'électrolyse alcaline (KOH et NaOH) ont tendance à inhiber les phénomènes de coalescence. Cette inhibition dépend de la concentration en électrolyte. Craig *et al.* [72] et

Lessard *et al.* [73] ont étudié ce phénomène, mais les mécanismes derrière ce phénomène n'ont pas encore trouvé d'explication claire. De manière générale, dans les conditions d'électrolyse industrielle, la coalescence ne se produit que marginalement pour des bulles dont le nombre de Bond (équation(1.49.)) est inférieur à un.

$$Bo = \frac{\Delta\rho \; g \; L_c}{\gamma} \tag{1.49.}$$

3.1.3 Départ

Le départ intervient lorsque le rayon de la bulle atteint un rayon tel que la force surfacique ne parvient plus à compenser les forces volumiques de gravité et celle imposés par l'écoulement. Ce rayon de départ est d'une importance cruciale pour de multiple raisons que nous verrons plus en détail dans les sections suivantes mais on peut d'ores et déjà dire que le rayon de bulle influe directement sur la surface écrantée. D'après la littérature, les départs sont étudiés selon deux configurations d'électrodes : horizontale et verticale[69], [74]–[76]. Les deux configurations ont leurs spécificités mais dans les deux cas l'équation générale de bilan des forces extérieur doit être égale à zéro (équation (1.50.))

$$\sum \vec{F}_{ext} = 0 \tag{1.50.}$$

Afin de comprendre les phénomènes derrière le départ d'une bulle, il est nécessaire de définir quelques notions. Lors de la croissance d'une bulle, il existe une interface gaz-liquide-solide. Cette interface forme une ligne de contact appelée « ligne triple »[69]. L'angle formé avec la ligne triple et le substrat (dans notre cas l'électrode) s'appelle l'angle de contact. Sillen[75], Bongenaar[76] et Vogt *et al.* [77] utilisent la théorie de Fritz développé initialement pour des problèmes d'ébullition. Néanmoins, cette théorie n'est valable que pour de faibles densités de courant j (autour de 10 A m^{-2}). Il est donc nécessaire de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent le départ des bulles.

L'angle de contact ne reste pas à la même valeur de la nucléation au départ de la bulle. Le bilan à la ligne triple s'écrit :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \overrightarrow{F_s} \tag{1.51.}$$

$$\overrightarrow{F_s} = \gamma(\cos(\theta) - \cos(\theta_e)) \quad (1.52.)$$

$$\cos(\theta_e) = \frac{\gamma_{Sol} - \gamma_{Sol-L}}{\gamma_L} \quad (1.53.)$$

θ_eL'angle d'équilibre

La ligne triple entre en mouvement si l'égalité de l'équation (1.51.) n'est pas atteinte. Dans le cas où le bilan des forces est supérieur à $\gamma(\cos(\theta_a) - \cos(\theta_e))$ la phase liquide s'avance vers la phase solide. Dans le cas où les forces extérieures sont inférieures à $\gamma(\cos(\theta_r) - \cos(\theta_e))$ alors la phase liquide recule face à la phase solide. θ_e et θ_r dépendent de la rugosité, différence de la tension de surface du solide.

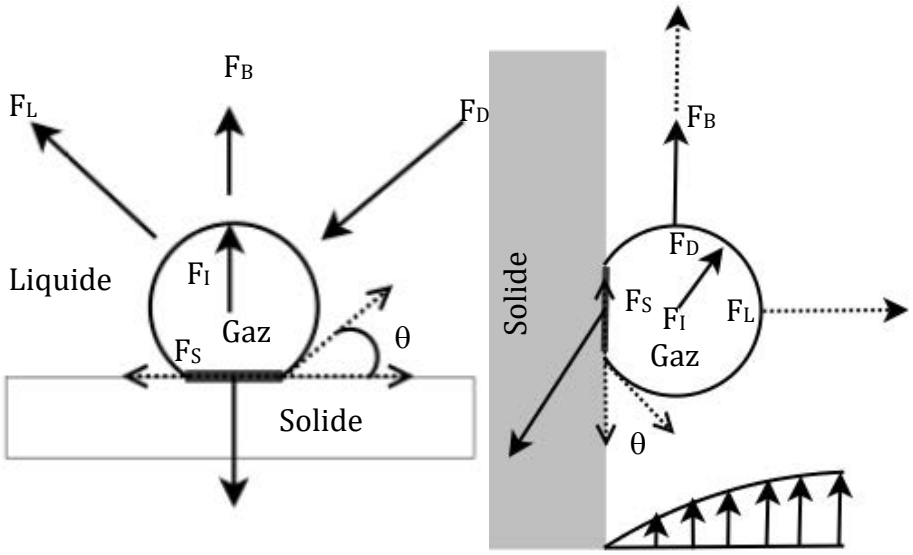


Figure 1.8: Bilan des forces sur une bulle se trouvant sur une électrode horizontale (gauche) et verticale (droite) inspiré par Zhang et al. [78]

Les forces extérieures qui s'appliquent sur une bulle accrochée sur électrode verticale sont au nombre de quatre (voire 5 quand la bulle croît). La force de flottabilité qui provient de la pression et la gravité.

$$\overrightarrow{F_B} = (\rho_l - \rho_b)\, g\, V_b\, \overrightarrow{e_y} + \left[\frac{(\rho_l - \rho_b)\, g\, d_b}{2} + \frac{2\,\gamma}{d_b}\right] \pi\, {d_e}^2 \overrightarrow{e_x} \quad (1.54.)$$

$\overrightarrow{e_x}$ et $\overrightarrow{e_y}$ les vecteurs unité dans la direction x, y direction, d_b and d_e le diamètre maximum de la bulle et le diamètre interfacial solide gaz en m, γ la tension de surface de l'interface gaz liquide en N m^{-1}.

Cependant, il est possible de simplifier l'équation (1.54.) par l'équation (1.55.).

$$\overrightarrow{F_B} = (\rho_l - \rho_b)\, g\, V_b\, \overrightarrow{e_y} \tag{1.55.}$$

Il existe une force qui est due aux phénomènes inertiels qui se produisent lors de la croissance de la bulle. Cette force est négligeable si la croissance est lente.

$$\overrightarrow{F_I} = -\frac{1}{3}\pi\, r_{dep}\, \rho_L\, \frac{d^2 r}{dt^2} \tag{1.56.}$$

Avec r_{dep} le rayon de bulle de départ de l'électrode et r le rayon de bulle en m.

La force de surface est la surface qui permet à la bulle de rester attaché à l'électrode. Comme nous l'avons vu précédemment, elle s'applique à la ligne triple.

$$\overrightarrow{F_s} = -\,2\,\pi\,\gamma r_e \sin(\theta) \tag{1.57.}$$

La tension de surface est fonction de la tension, de la température, de la concentration d'électrolyte et de pression [79].

Enfin l'écoulement de l'électrolyte induit deux forces : la force de portance et de traînée.

$$\overrightarrow{F_D} = \frac{1}{2}\, C_D\, \rho_L\, V_L^2 \overrightarrow{e_y} \tag{1.58.}$$

$$\overrightarrow{F_L} = \frac{1}{2}\, C_L\, \rho_L\, V_L^2 \overrightarrow{e_x} \tag{1.59.}$$

Afin de rendre les équations (1.58.) et (1.59.)plus générale l'équation (1.60.) peut être utilisée.

$$\overrightarrow{F_H} = \overrightarrow{F_P} + \overrightarrow{F_V} = \int_0^S (p_L - p_G)\, \vec{n}\, dS + \int_0^S \bar{\bar{\tau}}\, \vec{n}\, dS \tag{1.60.}$$

3.2 Impact des bulles sur l'efficacité de l'électrolyse

Comme énoncé précédemment dans la section 2.3, les bulles ont un impact sur toutes les surtensions.

3.2.1 Contribution à la chute ohmique

Les bulles attachées à l'électrode et dispersées dans l'électrolyte ont des effets différents. Les bulles attachées à l'électrode ont deux effets. Elles écrantent la surface d'électrode donc imposent une résistance supplémentaire en réduisant la section de

passages des électrons et en empêchant le courant d'accéder au site électrocatalytique[65].

$$j = \frac{I}{S_{Tot}\,(1-\theta)} \tag{1.61.}$$

Pour Vogt[80], puisque les bulles croissent sur la surface d'électrode pendant une certaine durée de temps, la surface écrantée est spécialement dépendante du temps :

$$\theta = (\mathrm{n/S}) \int_0^t \pi\, r^2 \frac{dt}{t} \tag{1.62.}$$

Pour de petites bulles attachées à l'électrode, la forme peut être approximée à des sphères tronquées. Vogt a montré que la surface écrantée est en fait dépendante du taux de gaz produit, du temps de séjour moyen et du volume moyen de départ. Ces quantités sont interdépendantes. Par exemple, le taux de gaz crée est contrôlé par la densité de courant nominal.

$$\frac{(j-j_0)}{j_{su}} = 3.08\,\theta^{1.5}(1-\theta)^{\,1.5} \tag{1.63.}$$

L'équation semi-empirique équation (1.63.) élaborée par Vogt [80] montre qu'il existe un lien étroit entre la surface écrantée et le ratio de la densité de courant vraie (équation (1.61.)) et la densité de courant « summit » (I/S). Vogt a démontré que la densité de courant « summit » est principalement déterminée par l'état de surface et la mouillabilité de l'électrode. Une meilleure mouillabilité induit moins de bulles par conséquent la densité de courant « summit » devient plus importante. La surface écrantée est dépendante de la mouillabilité et de l'hydrodynamique. Si l'électrode a une grande mouillabilité alors les bulles auront tendances à plus être évacuées. Les conditions thermodynamiques (température, pression) jouent aussi un grand rôle dans le départ des bulles et donc sur la surface écrantée. La température décroit la masse volumique du gaz, accroît la pression partielle, décroit la solubilité du gaz. La pression diminue la taille des bulles et donc, la surface écrantée et la température l'accroit. Pour prendre en compte ces phénomènes, Vogt[81] a développé l'équation (1.64.). Cette dernière équation peut être utilisée pour calculer la résistance additionnelle provoquée par les bulles (équation (1.66.)).

$$\Theta = \frac{\left(\pi\, {r_{dep}}^3\right)}{2\,V_r}\, r_{dep}\, t_r\, \frac{1}{r_{dep}^2}\, f_G \Phi_B \frac{j}{z} \frac{R_G\, T}{F\,(p-p_s)} \tag{1.64.}$$

Cependant, il existe peu de données concernant le temps de résidence et le départ des bulles. Il est donc difficile d'utiliser l'équation (1.68). Ainsi l'équation (1.69) proposée par Vogt *et al.* [82] peut être comme première approximation.

$$\theta = 2.3\ 10^{-2}(j)^{0.3} \tag{1.65.}$$

L'équation (1.69) permet d'obtenir facilement une première approximation du taux de surface écrantée mais ne permet pas de faire de distinction entre l'anode et la cathode et ne prend pas en compte la sensibilité à la pression.

$$\frac{\Delta R\ \sigma_L\ S}{2\ R_G} = \left(\frac{1}{\theta} - \frac{2}{3}\right)^{-1} \tag{1.66.}$$

Les bulles dispersées dans l'électrolyte ont aussi un effet résistif. On peut expliquer ce phénomène par le fait que les bulles en prenant de l'espace augmente le trajet des ions pour traverser l'électrolyte. Pour modéliser cet effet, il est possible d'utiliser la corrélation de Bruggemann. Hine *et al.* [8] ont démontré que cette corrélation permettait de prédire les résultats expérimentaux sur une plage de 0-0.3.

$$\frac{\sigma(\varepsilon)}{\sigma} = (1-\varepsilon)^{1.5} \tag{1.67.}$$

3.2.2 Contribution à la surtension d'activation

A basse densité de courant, la surtension d'activation est entièrement due à la résistance supplémentaire due aux bulles[62].

$$\eta_{act} = \frac{R_G\ T}{\alpha\ z\ F} \ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right) \tag{1.68.}$$

Pour une densité de courant plus usuelle, on peut quantifier l'impact des bulles sur la surtension d'activation en calculant la surtension sans bulle (donc à $S=S_T$). Les bulles écrantant l'électrode, on obtient :

$$\eta_{act} = b\ \ln\left(\frac{S_T}{S(\theta)}\right) \tag{1.69.}$$

3.2.3 Contribution à la surtension de concentration

Nous avons vu dans la section 4.5.1 et 4.5.2 que l'accumulation de produits de la réaction ou du manque de réactif peut causer une surtension additionnelle. Les bulles peuvent avoir un effet bénéfique sur la surtension de concentration des produits car

l'apparition de bulle (notamment de bulle qui croissent) diminue la sursaturation via un transfert de masse de la phase dissoute à la phase gazeuse. Dans le cas de la surtension des réactifs, dans un premier temps, la circulation des bulles agite l'électrolyte et donc augmente les transferts de masse. Cela a pour effet de diminuer la surtension de concentration. Néanmoins quand θ tend vers 1, les ions ne peuvent plus accéder aux sites électrocatalytiques et donc on peut observer un phénomène capacitif d'accumulation de charge appelé « effet d'anode »[83].

3.2.4 Impact sur la thermique

Le panache de bulle ainsi que les bulles attachées à l'électrode en plus d'écranter la surface participe à un effet joule qui peut devenir problématique lorsque la surface écrantée augmente. Ainsi à haute densité de courant, la dissipation d'énergie thermique peut augmenter la température de l'électrode et provoquer l'ébullition de l'électrolyte[84].

3.2.5 Stratégie de management des bulles

Comme il a été vu précédemment, les bulles posent de nombreux problèmes tant sur le plan électrique que thermique. Il est donc nécessaire de développer une stratégie de management des bulles. Il existe trois écoles. Lu et al. [85] ont proposé une électrode nanostructurée qui permet une meilleure élimination des bulles. Le principe de cette électrode est d'offrir le moins de surfaces possibles à la bulle et donc diminuer la force surfacique [86]–[88]. Une autre stratégie a été développée par Yu et al qu'ils ont appelé « Transporting strategy ». Les auteurs ont conçu une électrode en cuivre constituée d'aiguilles ayant une surface aérophilique. Ainsi, les bulles sont produites sur les aiguilles et en utilisant le bon design, les bulles sont transportées vers un collecteur de bulles et donc ne participe pas à l'augmentation de la résistance de l'électrolyte. Cette stratégie rejoint celle imaginée par Van der Linde et al. [89]. Il est possible de concevoir des extensions d'électrodes aérophilique, qui ne sont pas conductrices et donc ne participe pas à l'HER, ce qui permet de déterminer les lieux de nucléations tout en évitant l'écrantage de la surface d'électrode active par les bulles.

4 Proposition d'amélioration

4.1 Axe d'amélioration

Comme on a vu dans la section 2.3.3.2, l'un des axes majeurs actuel d'amélioration de l'efficacité de l'électrolyse de l'eau est la recherche d'un électrocatalyseur et d'une

électrode qui permet la diminution de la surtension d'activation. La présente thèse s'intéresse à l'impact du design de la cellule sur l'efficacité de l'électrolyse de l'eau. Dans la littérature, Hine *et al.* [8] et Nagai *et al.* [9]–[12] ont étudié l'influence du design sur l'efficacité, notamment sur la résistance d'électrolyte. Nagai *et al.* [9]–[12] ont démontré qu'il existe un optimum d'écartement entre les électrodes. Ce optimum dépend de la quantité de gaz produite, de la hauteur[9] et de la présence ou non d'une convection forcée[10], [12]. Caspersen *et al.* [90] ont développé un modèle analytique qui simule la conductivité d'électrolyte en fonction de la hauteur, l'espace inter-électrode, pression. Ils ont conclu que la conductivité électrique moyenne augmente avec l'épaisseur d'électrode et la pression.

4.2 Apport de cette thèse

On peut donc identifier les paramètres qui agissent sur l'efficacité du présent procédé que sont : (1) la pression p, (2) la densité de courant j, (3) l'espace inter-électrode du catholyte et de l'anolyte h_{H_2}et h_{O_2}, (4) la hauteur d'électrode H_{elec}, (5) la fraction massique de sel d'électrolyte Y et (6) la température T. Les études précédemment citées ont démontré l'influence de ces paramètres. Cependant, il n'y a pas eu de démarche de généralisation et de recherche d'un design optimal. Ces précédentes études, à part Nagai *et al.* [11], n'ont pas étudié de manière numérique le procédé. Ce travail a été commencé par Schillings dans sa thèse[58] et Wedin *et al.* [91] et Dahlkhild *et al.* [55]. Leur but était un but de caractérisations et d'identifications des paramètres. D'après eux, aux paramètres précédemment cités, il faut ajouter le diamètre de bulle.

Le but de cette thèse est d'utiliser ces travaux afin de proposer un nouveau design optimal sur le plan macroscopique et économique. Un modèle CFD et un algorithme d'optimisation génétique seront développés. Le modèle sera comparé aux résultats expérimentaux de Boissonneau *et al.* [92] puis à l'aide d'étude de sensibilité et de l'algorithme d'optimisation, un design sera proposé.

Dans cette thèse est considéré comme design optimal un design qui permet de produire un hydrogène le moins onéreux possible tout en gardant une production élevée. Le prix de l'hydrogène est déterminé par le $CAPEX$ et $OPEX$. Le $CAPEX$ représente l'investissement initial moyenné sur la durée de vie. L'$OPEX$ représente le coût du système lors de son utilisation. L'$OPEX$ et le $CAPEX$ peuvent être calculés via l'équation (1.70.) et (1.71.) [93]. Le $CAPEX$ décroit avec la densité de courant et l'OPEX augmente

avec la densité de courant. Donc d'après Villagra *et al.* [93], d'un point de vue économique, il existe un optimum de densité de courant (Figure 1.9).

$$CAPEX = \left(\frac{2\ F\ IC}{t_{elec}\ S\ M_{H_2}}\right)\frac{1}{j} \tag{1.70.}$$

$$OPEX = \frac{U_{cell}\ F}{3600}\ EC \tag{1.71.}$$

Avec IC l'investissement capital en €, S la surface d'électrode en m^2, EC le coût de l'énergie en € kWh^{-1}

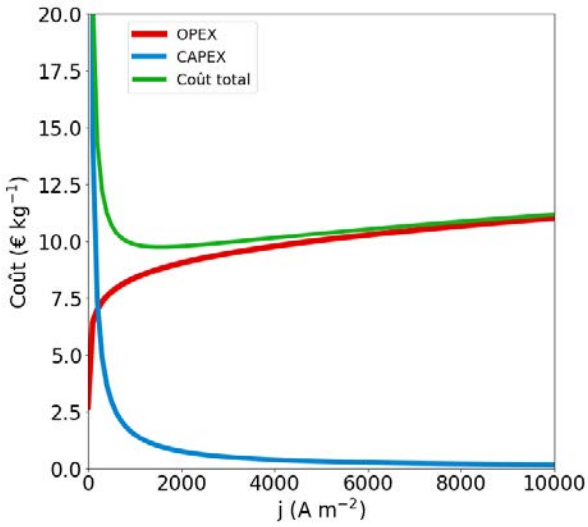


Figure 1.9: Prix de l'H2 pour un électrolyseur avec IC/S=5000 kWh m^{-2}, t=90000h, EC=0.17 € kWh^{-1}

D'après la littérature, il a été possible d'identifier tous les paramètres qui influent sur l'efficacité. Ces paramètres ont été regroupés dans la Figure 1.10.

$V_{G\,O_2}$ Et $V_{G\,H_2}$ sont les Vitesses équivalentes d'injection. On peut les calculer grâce à l'équation (1.72.).

$$V_G = \frac{j\ M_G}{z\ F\ \rho_G} \tag{1.72.}$$

Dans le but de faire une optimisation qui ne soit pas valable que pour une seule géométrie et conditions de fonctionnement, des nombres adimensionnels ont été déterminé via l'application du théorème de Vaschy-Buckhingham. Tout d'abord, il y a le nombre de Froude diphasique qui est le ratio des forces de flottabilité sur les forces visqueuses induites par l'injection de gaz. Ensuite, il y a le Reynolds diphasique qui caractérise les forces visqueuses sur les forces d'inertie. Puis il y a les facteurs de formes

diphasique (rayon de bulle sur hauteur d'électrode) et géométrique (demi-épaisseur sur hauteur d'électrode).

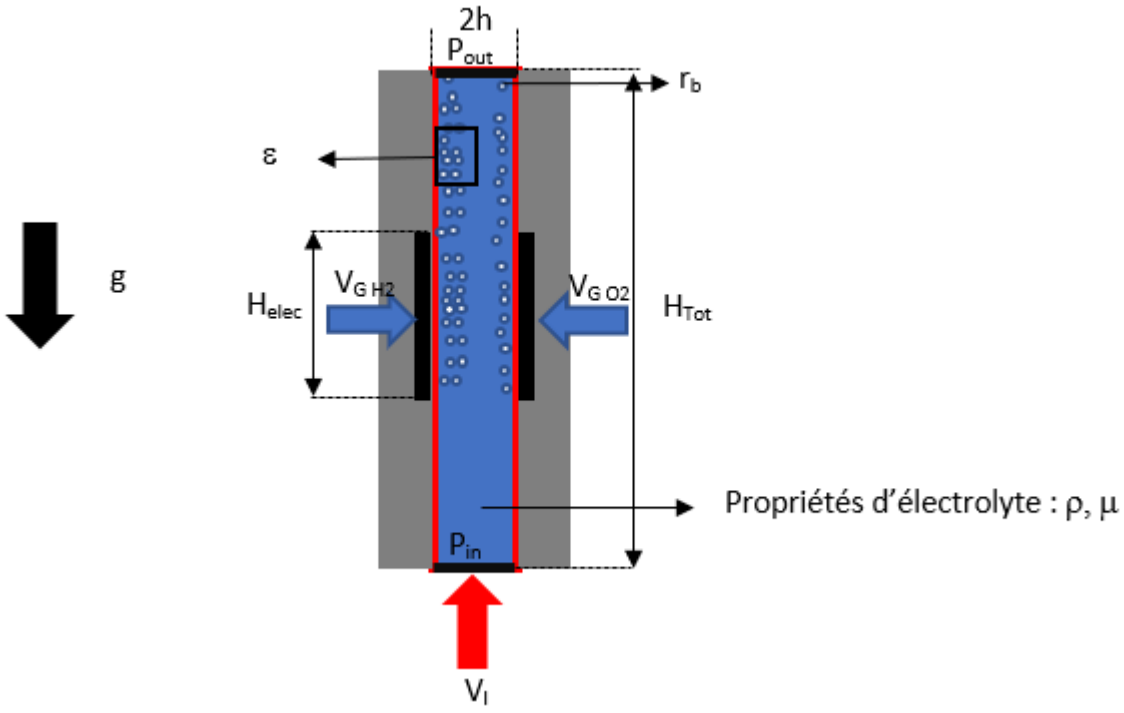


Figure 1.10: Schéma de présentation des paramètres influant sur l'électrolyse

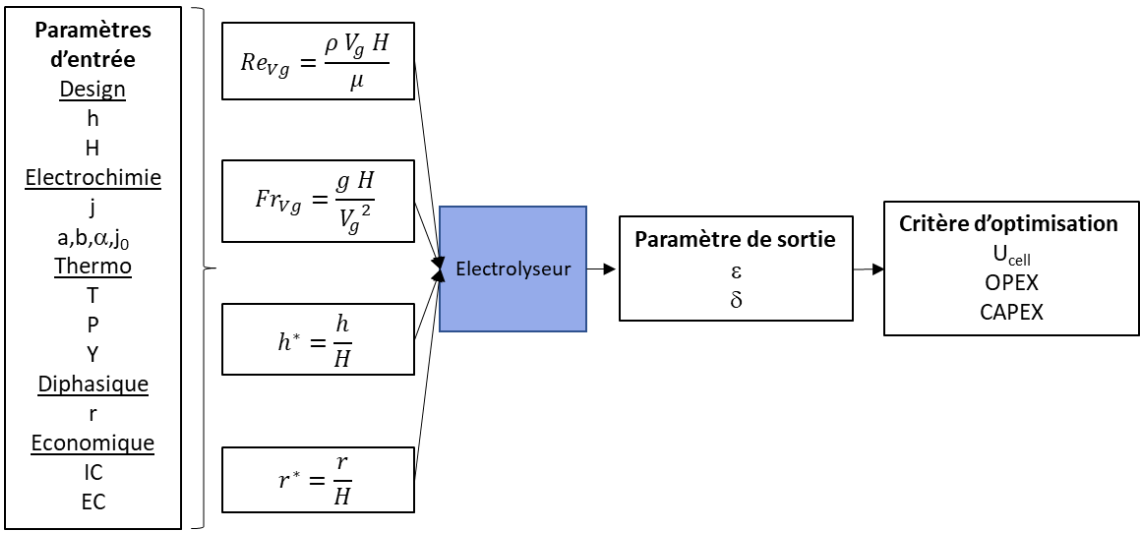


Figure 1.11: Organigramme du calcul du CAPEX et OPEX

En plus de ces nombres adimensionnels, deux nombres adimensionnels seulement utilisés pour l'analyse de données ont été ajoutés.

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \, \mu_L}{H_{elec}^2} \left(\frac{z \, F \, \rho_G}{M_G} \right)^2 \quad (1.73.)$$

$$R^* = \frac{R \;\; H_{elec}}{\mu_L} \left(\frac{M_G}{z \, F \, \rho_G} \right)^2 \quad (1.74.)$$

5 Conclusion

Les électrolyseurs alcalins industriels actuels semblent être limités à une efficacité de 67%. Le but de cette thèse est de s'approcher de cette limite industrielle via le calcul. Le principal impact des bulles est d'augmenter la résistance ohmique. Le but sera donc de diminuer la présence des bulles. La démarche d'optimisation s'appuiera sur les nombres adimensionnels définis dans ce chapitre. Le chapitre suivant s'attachera à présenter les outils mathématiques et numérique. Les modèles utilisés usuellement seront détaillés avec une emphase sur le modèle de cette thèse, le modèle « Two-Fluid » utilisé précédemment par Abdelouahed *et al.* [94] et Alexiadis *et al.* [95]. La nouveauté de ce travail est la prise en compte du phénomène de diffusion des bulles pris en compte dans les études de Schillings *et al.* [96], Marfaing *et al.* [97].

Chapitre 2 : Outils théorique, numérique et expérimentaux

1 Introduction

Le but de l'étude est d'obtenir un hydrogène créé par électrolyse de l'eau au prix le plus bas possible. Afin de parvenir à cet objectif, une stratégie de simulation numérique puis d'optimisation a été mise en place. En ce qui concerne la stratégie de simulation, le bon formalisme mathématique doit être choisi en fonction de ce qui est désiré de simuler. Après le choix du formalisme, il y a l'étape de la mise en place et configuration du solveur. Finalement, quand les résultats sont obtenus, il faut les comparer aux résultats expérimentaux pour s'assurer que le modèle donne des résultats cohérents. C'est ce que l'on appelle la validation de la stratégie de calcul.

La simulation numérique CFD permet de prédire la distribution d'un scalaire, parfois inaccessible aux mesures expérimentales, dans l'espace et le temps à l'aide d'équations de conservation et de conditions limites pour un coût minime. D'un point de vue purement mathématique, un même problème peut ne pas avoir la même formulation mathématique. Les résultats obtenus peuvent donner accès à des informations différentes selon la formulation mathématique choisie. La simulation des écoulements diphasiques a deux grandes formulations : Euler-Lagrange et Euler-Euler. La grande différence de ces formulations réside dans les hypothèses. Dans le cas Euler-Euler, les 3 phases sont considérées comme continues. Dans le cas Euler-Lagrange, la ou les phases minoritaires sont considérées comme discrètes diluée dans la phase continue. Dans le cadre de cette thèse, les deux formulations ont été testées puis, il a été décidé que la formulation Euler-Euler était la plus adéquate. D'un point de vue numérique, il existe aussi différents solveurs, discrétisation, etc. qui peuvent faire varier le résultat. Ce chapitre a pour but de présenter le formalisme mathématique et la méthode numérique employée.

Finalement, la présente étude a été purement numérique. Des expériences dédiées devaient être menées au printemps 2020 avec l'aide de stagiaires internationaux. Mais avec la crise sanitaires ces derniers n'ont pas pu venir en France et les mesures locales n'ont pas pu être menées. Cependant la réflexion sur les expériences dédiées à mener a bien été effectuée. Le dispositif expérimental et les résultats expérimentaux utilisés pour

modéliser et valider le modèle numérique seront ceux d'équipes extérieures. Cette configuration utilisée sera présentée en détail. Les réflexions menées pendant l'étude seront aussi détaillées.

Il n'existe que peu d'études sur l'optimisation du procédé d'électrolyse diphasique. Villagra et al. [93] ont montré qu'une densité de courant optimale pour une conception donnée d'électrolyseur PEM. Bensmann et al. [7] ont démontré qu'il existe un optimum de pression pour un électrolyseur PEM donné. Cette étude a pour but de trouver la conception optimale et la densité de courant optimale pour une cellule d'électrolyse alcaline. Un métamodèle a été développé pour simplifier la physique de le taux de gaz et un algorithme génétique est utilisé pour trouver la conception optimale. Le métamodèle a été obtenu en utilisant la puissance des réseaux de neurones artificiels. Le problème d'optimisation utilise une fonction objective complexe impliquant des variables multiples, couplées et non linéaires. L'optimisation d'une telle fonction est difficile au point qu'il n'existe pas d'algorithme de résolution en temps fini. Le problème est dit NP-complet (non polynomiale) et ne peut pas être résolu avec les méthodes classiques telles que la descente de gradient[98]. C'est pourquoi des techniques d'évolution artificielle (algorithmes évolutionnaires) ont été explorées dans la conception de l'électrolyseur.

Ainsi, ce chapitre commencera donc par la description du formalisme mathématique choisi. La stratégie de simulation (paramétrage, validation du code et exploitation) sera ensuite détaillée avec une discussion approfondie sur la taille du maillage et de l'exploitation (réseau de neurones artificiels). Ensuite, la stratégie de simulation sera aussi discutée puis la mise en place du code d'optimisation sera exposée.

2 Formalisme mathématique

En fonction de la densité de courant injectée, les phénomènes limitants de la réaction ne sont pas les mêmes. Il existe trois régimes : le régime contrôlé par le transfert d'électron, le deuxième qui est contrôlé par la réaction électrochimique et le dernier qui est contrôlé par le transfert de masse. De même pour l'écoulement diphasique, quand une densité de courant induit un taux de gaz de 10% alors la formulation Euler-Lagrange ne donne plus de résultats physiquement réaliste. Chaque régime a son formalisme propre. Ce chapitre a pour but de présenter le formalisme mathématique utilisée par Fluent sera présenté.

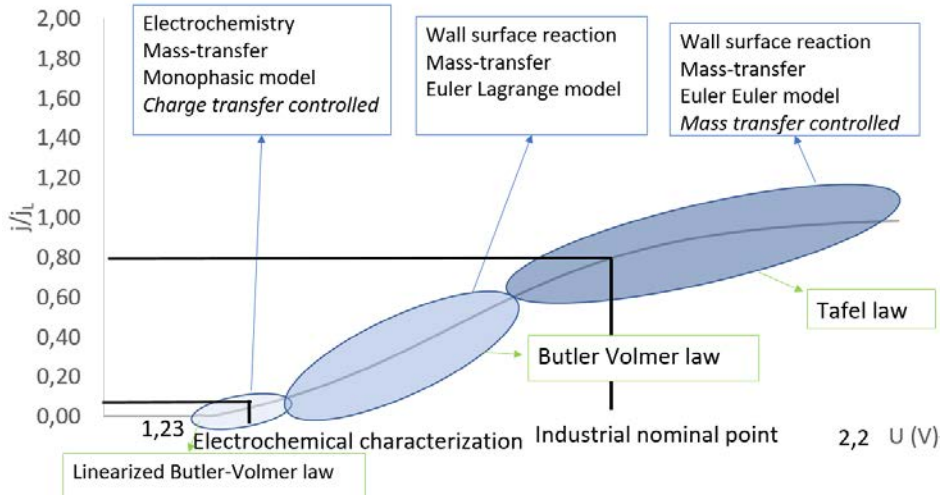


Figure 2.1: Densité de courant adimensionnelle en fonction de la tension de cellule

2.1.1 Hydrodynamique

Il existe plusieurs modèles pour prédire la distribution de vitesse. Dans cette thèse, on travaillera sous l'hypothèse d'un écoulement laminaire mais en intégrant les phénomènes diphasiques sans céder au formalisme de la turbulence. Sous cette hypothèse, le formalisme mathématique se résume à deux équations : l'équation de continuité (équation (2.1.))et l'équation de transfert de mouvement (équation (2.2.)) [99].

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_L \vec{V}\right) = S_m \tag{2.1.}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_L \vec{V}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_L \vec{V}\vec{V}\right) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\bar{\tau}}) + \rho_L \vec{g} + \vec{F} \tag{2.2.}$$

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu\left[\left(\nabla\vec{V} + \nabla\vec{V}^T\right) - \frac{2}{3}\nabla \cdot \vec{V} I\right] \tag{2.3.}$$

ρ_L la masse volumique en kg m^{-3}, $\vec{V}$ le vecteur vitesse, S_m le terme source massique, $\bar{\bar{\tau}}$ le tenseur de cisaillement Pa, p la pression Pa, $\vec{g}$ l'accélération terrestre en m s^{-2}, $\vec{F}$ the external force.

Pour résoudre ces équations, il est nécessaire de définir des conditions limites. Les conditions limites dépendent du type d'électrolyseurs à modéliser. Hreiz *et al.* [100] a défini trois types d'électrolyseurs qui sont présentés dans la Figure 2.2. Tout d'abord, il y a le VPERGE (a) (Vertical Plane Electrode Reactors with Gas Generation) étudiés par Hreiz *et al.* [100]et Abdelouahed *et al.* [94]. Dans ce type d'électrolyseur, il n'y a pas d'écoulement d'entrée en bas de la cellule. Le gaz entraine de l'électrolyte et sort par la surface libre se trouvant en haut de la cellule. L'électrolyte ne peut évidemment pas sortir par la surface libre. Par conséquent, pour la condition du bas de la cellule, la vitesse est mise égale à zéro (condition de Dirichlet). Pour simuler la surface libre, la dérivée de la vitesse est mise égale zéro (condition de Neumann).

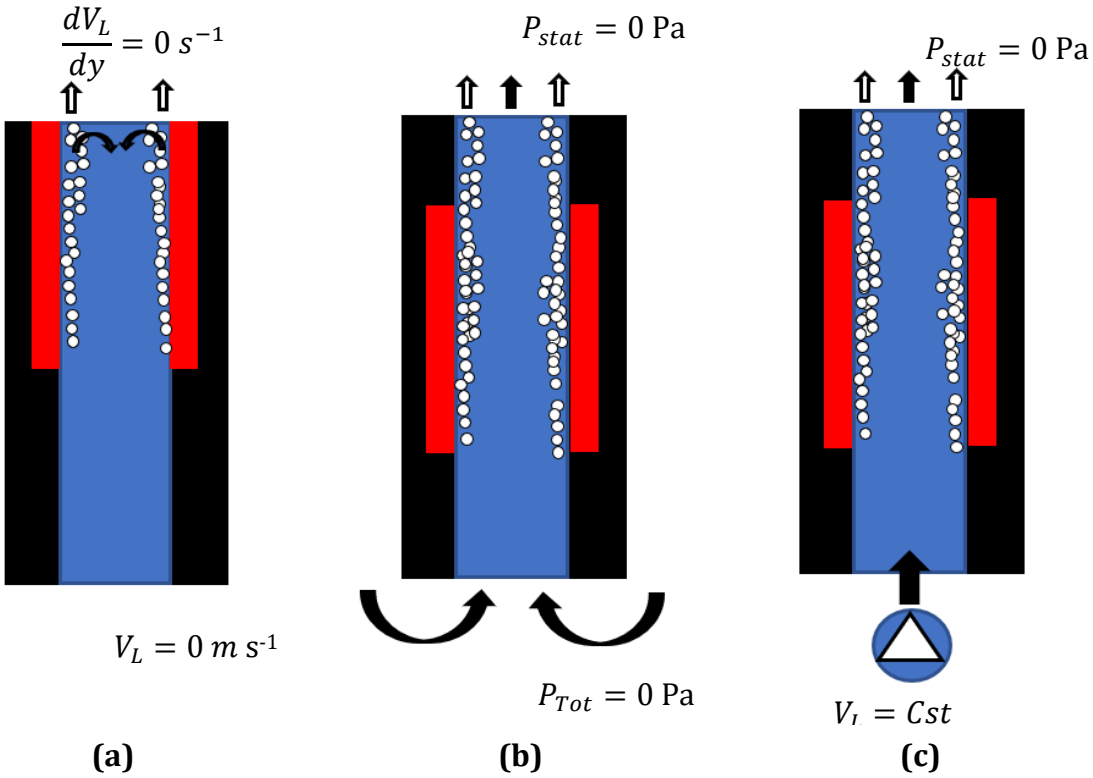


Figure 2.2: Les trois types d'électrolyseur étudiés dans la littérature: (a) VPERGE les flèches blanches symbolise le flux de gaz sortant, (b) les réacteurs en pseudo convection naturelle (gas-lift) les flèches noires symbolise le flux d'électrolyte induit par les bulles, (c) les réacteurs en convection forcés où l'électrolyte est mis en mouvement grâce à une pompe.

Le réacteur gaz-lift (b) utilise seulement le mouvement induit par les bulles. Dans ce cas, les conditions en haut et bas de la cellule sont à pression constante. Le dernier

électrolyseur est à convection forcée (c). La convection forcée est simulée via une condition limite à vitesse constante en bas de l'électrolyte.

2.1.2 Transfert d'espèces

Afin de modéliser la distribution de pH ou les surtensions de concentration, il est nécessaire d'intégrer une équation de transfert d'espèces. Dans Fluent, le transfert d'espèces est modélisé via l'équation. (2.4.).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_L\, Y_i) + \nabla \cdot \left(\rho_L\, \vec{V} Y_i\right) = -\nabla \cdot \left(\vec{J_\iota}\right) + R \tag{2.4.}$$

Y_i est la fraction massique locale, $\vec{J_\iota}$ le flux massique, R le terme source de réaction

L'utilisation d'un scalaire adimensionnel permet de résoudre pour un problème à N espèce N-1 équations.

$$Y_N = 1 - \sum_{0}^{N-1} Y_i \tag{2.5.}$$

La définition du flux massique $\vec{J_\iota}$ dans un écoulement laminaire et isotherme est déterminé via l'équation (2.6.).

$$\vec{J_\iota} = -\rho_L\, D_i\, \nabla \cdot (Y_i) \tag{2.6.}$$

Les conditions limites dans le transfert d'espèce sont :

- Pour le haut et le bas de la cellule, une condition de Dirichlet peut être utilisée (Y_i=Cste)
- Pour les parois latérales, si la paroi est le siège d'une réaction ou non alors une condition de Neumann (équation (2.7.)) peut être utilisée.

$$\rho_L\, D_i\, \frac{\partial Y_i}{\partial n} = \frac{j\, M}{z\, F} \tag{2.7.}$$

Le terme source peut être négligé si la simulation n'a pour but de décrire le gradient de pH dans la cellule ou si l'électrolyte est dilué (pH entre 7 et 11). Dans le cas contraire, il est nécessaire de prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau (équation (2.8.)).

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \tag{2.8.}$$

Cette étude a été menée par Ipek *et al.* [56]. Ils ont démontré que le gradient de pH dépend d'équilibre chimique. Dans le cas de l'électrolyse alcaline, le terme source devient équation(2.9.) et équation (2.10.).

$$R_{H^+} = k^f{}_{H2O} c_{H2O} - k^b{}_{H2O} c_{H^+} c_{OH^-} \tag{2.9.}$$

$$R_{OH^-} = k^f{}_{H2O} c_{H2O} - k^b{}_{H2O} c_{H^+} c_{OH^-} \tag{2.10.}$$

Le KOH et NaOH participe aussi au gradient de pH. Il faut donc prendre en compte la dissociation de ces sels équation (2.11.) et équation (2.12.).

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^- \tag{2.11.}$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \tag{2.12.}$$

2.1.3 Transfert de charge

Le transfert de charge se fait grâce au transport d'électrons (dans les solides) ou d'ions (au sein des liquides). S'il n'y a pas de création ou disparation de charges, le transfert de charge s'écrit comme suit :

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = 0 \tag{2.13.}$$

Dans les solides, la densité de courant peut être calculée à l'aide de l'équation (2.14.).

$$\sigma \nabla \varphi = j \tag{2.14.}$$

Dans les liquides, le transfert de charge se fait à travers le transport d'ions. Ainsi, le flux d'ion doit être calculé (équation (2.15.)). Ce flux d'ions est la somme de trois flux :

- Le terme de diffusion (Loi de Fick) qui décrit le transfert spontané des espèces d'une zone à haute concentration vers une zone à basse concentration
- Le terme de migration décrit le transport des espèces chargées (positivement ou négativement) induit par une différence de potentiel
- Le terme de convection décrit le transport de toutes les espèces induit par une différence pression ou de masse volumique

$$\mathrm{F}\left(-\sum_k \underbrace{z_k\, D_k \nabla C_k}_{Diffusion} - \underbrace{\nabla\varphi \sum_k {z_k}^2\, m_k \mathrm{F}\, c_k}_{Migration} + \sum_k \underbrace{V_k\, C_k}_{Convection}\right) = j \qquad (2.15.)$$

En ce qui concerne les conditions limites, une condition de Neumann (densité de courant fixée) ou de Dirichlet (potentiel fixé) peuvent être choisie. Le calcul de la surtension se fait à partir de l'équation (2.16.) mais dépend aussi des conditions limites choisies. Si le potentiel d'électrode φ_{ed} est imposé, alors la surtension d'activation η_{act} est immédiatement calculée car le potentiel d'électrolyte φ_{el} est calculé grâce à la loi Ohm. Si η_{act} est connue, la densité de courant peut être calculée. Si la densité de courant est donnée, alors la surtension d'activation η_{act} peut être calculée et φ_{ed}peut être calculé.

$$\eta_{act} = \varphi_{ed} - \varphi_{el} - E_{rev} \qquad (2.16.)$$

Avec φ_{ed} le potentiel à l'électrode et φ_{el} le potentiel de l'électrolyte au contact avec l'électrode en V.

Le calcul des surtensions se fait à partir de la loi de Butler-Volmer. Pour une reaction de réduction générique sous la forme de l'équation (2.17.).

$$\nu_{ox}\, Ox + n\, e^- \rightarrow \nu_{red}\, Red \qquad (2.17.)$$

Avec Ox un oxydant et Red un réducteur, ν_{ox} et ν_{red} leur coefficient stœchiométrique.

Pour cette réaction, la loi de Butler-Volmer s'écrit :

$$j = n\, F\, \left(k_c^\circ\ \exp\left(-\frac{\alpha_c\, z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) C_{ox}^{ed} - k_a^\circ \exp\left(\frac{\alpha_a\, z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) C_{red}^{ed}\right) \qquad (2.18.)$$

Pour j=0 A m^{-2}, il n'y pas de gradient de concentration et l'équation (2.18.) peut s'écrire sous la forme de l'équation (2.19.).

$$\begin{aligned} j_{0\,cath} &= n\, F k_c^\circ\ \exp\left(-\frac{\alpha_c\, z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) C_{ox}^{bulk} = j_{0\,an} \\ &= n\, F\, k_a^\circ \exp\left(\frac{\alpha_{\ a} z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) C_{red}^{bulk} \end{aligned} \qquad (2.19.)$$

Ensuite en divisant, l'équation (2.18.) par l'équation (2.19.), on obtient l'équation (2.20.).

$$\frac{j}{j_0} = \left(\exp\left(-\frac{\alpha_c\, z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) \frac{C_{ox}^{ed}}{C_{ox}^{bulk}} - \exp\left(\frac{\alpha_{\ a} z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) \frac{C_{red}^{ed}}{C_{red}^{bulk}} \right) \tag{2.20.}$$

Dans le cas de l'électrolyte de l'eau, une hypothèse courante est de négliger les gradients d'espèces. Dans ce cas-ci, l'équation (2.20.) devient l'équation (2.21.).

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a\, z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{\ c} z\, F\, \eta_{act}}{R_G\, T}\right) \right) \tag{2.21.}$$

Quand le potentiel atteint une certaine valeur (et en continuant de négliger l'effet du transfert d'espèce), il est possible d'obtenir une nouvelle simplification : la loi de Tafel. En effet, lorsque la surtension est assez haute, il est possible de négliger une des deux exponentielles de l'équation (2.21.) pour devenir l'équation (2.22.) et (2.23.).

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a\, z\, F\, \eta_r}{R_G\, T}\right) \right) \tag{2.22.}$$

$$\eta_r = -\frac{\alpha_a\, z\, F\, \eta_r}{R_G\, T} \ln(j_0) + \frac{\alpha_a\, z\, F\, \eta_r}{R_G\, T} \ln(j) = a + b \ln(j) \tag{2.23.}$$

A contrario, quand la densité de courant est assez faible, l'hypothèse linéaire peut être faite :

$$j = 2\, j_0 \frac{z\, F\, \eta}{R_G\, T} \tag{2.24.}$$

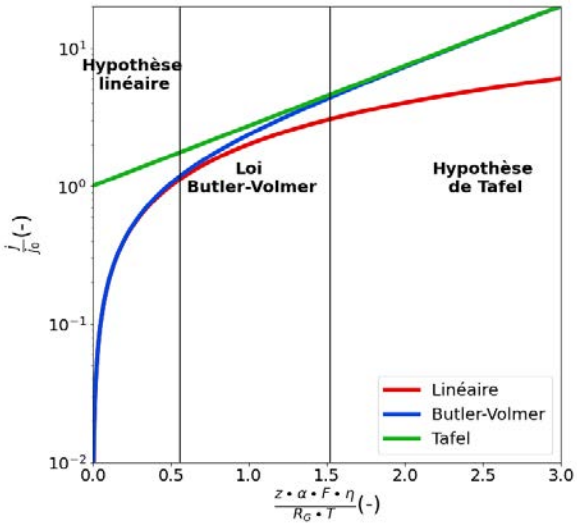


Figure 2.3: Domaine de validité des différentes hypothèses pour le calcul de la densité de courant

L'approximation linéaire est précise à 5% jusqu'à une surtension de 0.014V (avec α=0.5, T=300K pour la réaction cathodique) puis l'approximation devient rapidement fausse. Pour l'approximation de Tafel, la précision ne dépend ni α ni de j_0. Pour cette loi et dans les mêmes conditions que précédemment, une précision à 5% est obtenue vers 0.04V.

2.1.4 Niveau de modélisation et couplage

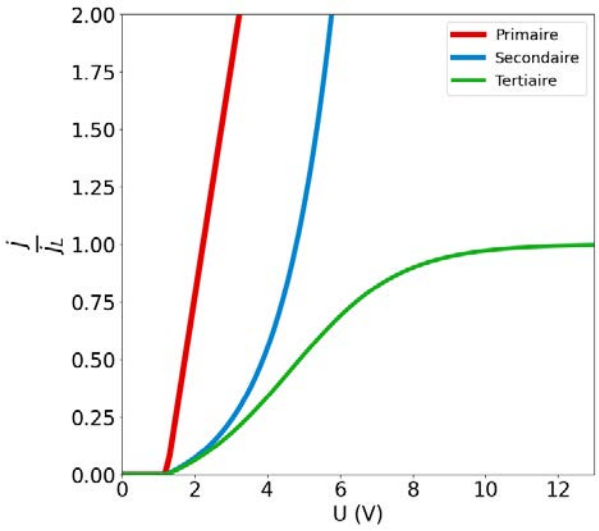


Figure 2.4: Évolution de la densité de courant réduite d'une cellule électrochimique limité par le transfert de masse en fonction de la tension

Nous avons vu que selon la densité de courant appliqué les phénomènes qui régissaient la distribution de courant n'étaient pas les mêmes donc les équations utilisées pour modéliser les systèmes ne sont pas les mêmes. Pour caractériser les écoulements diphasiques en convection forcée et donc savoir quel jeu d'équation choisir, on utilise le nombre de Reynolds et le nombre de Wagner (équation (2.25.)).

$$Wa = \frac{\sigma}{L_c}\frac{d\eta}{dj} \qquad (2.25.)$$

Le nombre de Wagner est le ratio de la surtension d'activation sur la résistance ohmique de l'électrolyte[101]. Plus ce ratio est élevé, plus le gradient de densité de courant est grand. Quand le nombre de Reynolds est fort et que le nombre de Wagner est proche de zéro, la résistance due à la réaction électrochimique est faible comparé à la résistance de l'électrolyte et l'agitation dans l'électrolyte assure une uniformité en concentration d'espèce. Pour modéliser ce type de réacteur, seules la prise en compte de la résistance ohmique de l'électrolyte et des composants de la cellule ainsi que la tension

réversible sont nécessaires. On appelle cette distribution la distribution primaire. La distribution de densité de courant secondaire est utilisée lorsque le nombre de Wagner est supérieur à 1. Dans cette configuration, la cinétique de la réaction électrochimique est trop lente pour être négligée. Il faut donc prendre en compte la surtension d'activation. Enfin, la distribution de densité de courant tertiaire est nécessaire dans le cas où l'agitation induite par le pompage de l'électrolyte n'est pas suffisante pour éviter de trop important gradient de concentration de réactifs ou produits. L'équation (2.26.) montre les termes à prendre en compte pour les trois distributions de densité de courant.

$$U_{cell}(j) = \underbrace{\underbrace{\underbrace{E_{rev}(T,p) + \sum R\, j}_{Ditribution\ primaire} + \eta_{act}(j)}_{Distribution\ secondaire} + \eta_{conc}(j)}_{Distribution\ tertiaire} \qquad (2.26.)$$

Au niveau modélisation, la densité de courant primaire ne nécessite l'emploie que l'équation de la conservation de la charge et de la conservation du mouvement. Pour modéliser la densité de courant secondaire, des conditions limites de Fourier doivent être rajoutées pour simuler les lois de Butler-Volmer. Pour calculer la densité de courant tertiaire, il faut prendre en compte le transfert d'espèce en implémentant les équations de transfert d'espèce.

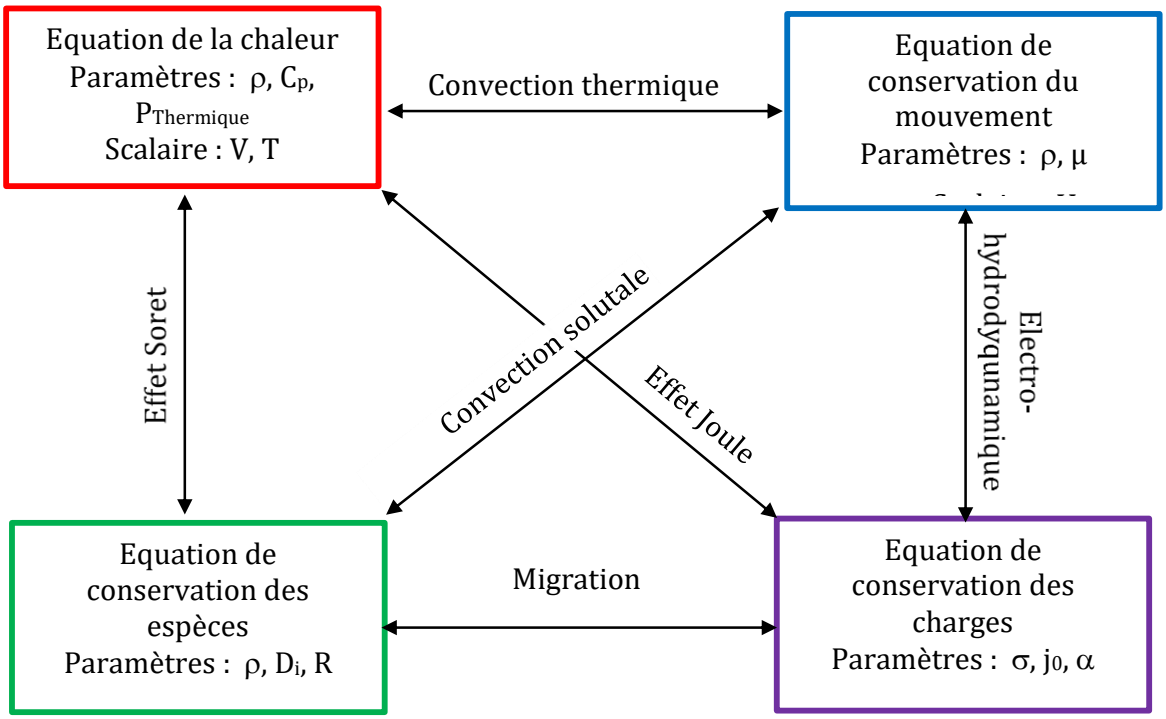


Figure 2.5: Organigramme des couplages entre les différentes équations

La Figure 2.5 montre les interactions fortes entre les différents phénomènes. Dans le cas de l'électrolyse alcaline de l'eau, la distribution de vitesse est dominée par le mouvement induit par les bulles. De plus, un taux de gaz de 1% correspond à une élévation de 50°C[58]. Donc les transferts de chaleur peuvent être négligés. En ce qui concerne les transferts d'espèce, le brassage induit par les bulles permet de garder une uniformité de la concentration en réactif. Il est important de noter que l'eau est à la fois réactif et solvant, donc, il est très peu probable d'atteindre un appauvrissement de ce réactif.

2.1.5 Euler-Lagrange

Les modèle Euler-Lagrange traite la phase majoritaire, dans notre cas l'électrolyte, comme un milieu continu et la phase minoritaire ou dispersée, dans notre cas les bulles de O_2 et H_2, comme une phase discrète. Ce genre de simulation est réaliste pour des taux de gaz inférieurs à 10% et quand les interactions particules-particules sont négligeables. L'équation pour la phase continue est l'équation (2.2.) et l'équation (2.27.) est utilisée pour tracker la trajectoire des bulles.

$$m\frac{dV_g}{dt} = (\rho_l - \rho_g)V_b\vec{g} + \vec{F} \tag{2.27.}$$

Le couplage entre la phase continue et la phase discrète est réalisé via $\vec{F}$ (équation (2.28.))

$$\vec{F} = \left(\overrightarrow{F_D} + \overrightarrow{F_L} + \overrightarrow{F_{VM}}\right) \tag{2.28.}$$

Avec $\overrightarrow{F_D}$ la force de trainée, $\overrightarrow{F_L}$la force de portance, $\overrightarrow{F_{VM}}$ la force de masse virtuelle.

D'après Hreiz *et al.* [102], dans le cas de l'électrolyse de l'eau, la seule force de trainée équation (2.29.) est nécessaire pour obtenir des résultats qualitatifs.

$$\overrightarrow{F_D} = \frac{3}{4}\rho_L\frac{C_D}{d_b}\left|\overrightarrow{V_G} - \overrightarrow{V_L}\right|(\overrightarrow{V_G} - \overrightarrow{V_L}) \tag{2.29.}$$

Avec C_D le coefficient de traînée, d_b le diamètre de la bulle en m, $\overrightarrow{V_G}$et $\overrightarrow{V_L}$ la vitesse de gaz et liquide en m s^{-1}.

Dans Fluent, il est possible d'utiliser plusieurs modèles. Dans le domaine de l'électrolyse de l'eau, les modèles de Schiller *et al.* [103] (équation (2.30.)) et de Morsi et Alexander (équation (2.31.)) sont utilisés[104].

$$\begin{cases} C_D = \dfrac{24}{Re_p}\left(1 + 0.15\, {Re_p}^{0.687}\right) & Re \leq 1000 \\ 0.44 & Re > 1000 \end{cases} \quad (2.30.)$$

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re_p} + \frac{a_3}{{Re_p}^2} \quad (2.31.)$$

$$Re_p = \frac{\rho_L \left|\overrightarrow{V_G} - \overrightarrow{V_L}\right| d_p}{\mu_l} \quad (2.32.)$$

Les paramètres de l'équation (2.31.) sont disponibles dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Valeur des constantes pour le modèle de Morsi-Alexander

Re_p	a_1	a_2	a_3
<0.1	0	$2.400\ 10^1$	0
0.1<Re_p<1	3.69	$2.273\ 10^1$	$9.030\ 10^{-2}$
1< Re_p< $1\ 10^1$	1.222	$2.916\ 10^1$	-3.889
$1\ 10^1$< Re_p< $1\ 10^2$	$6.167\ 10^{-1}$	$4.650\ 10^1$	$-1.167\ 10^2$
$1\ 10^2$< Re_p< $1\ 10^3$	$3.644\ 10^{-1}$	$9.833\ 10^1$	$-2.778\ 10^3$
$1\ 10^3$< Re_p< $5\ 10^3$	$3.570\ 10^{-1}$	$1.486\ 10^2$	$-4.750\ 10^4$
$5\ 10^3$< Re_p< $1\ 10^4$	$4.600\ 10^{-1}$	$-4.905\ 10^2$	$5.787\ 10^5$
$1\ 10^4$< Re_p< $5\ 10^4$	$5.191\ 10^{-1}$	$-1.662\ 10^3$	$5.416\ 10^6$

La force de portance est incluse dans Fluent via l'équation (2.33.) ou (2.34.) si le modèle de Saffman est choisi.

$$\overrightarrow{F_L} = \frac{2\ K\ \nu^{\frac{1}{2}}\ \rho_l\ d_{ij}}{\rho_g d_b (d_{lk}\ d_{kl})^{\frac{1}{4}}} \left(\overrightarrow{V_L} - \overrightarrow{V_G}\right) \quad (2.33.)$$

Où K=2.594 et d_{ij} est le tenseur de déformation.

$$\overrightarrow{F_L} = \rho\ C_L \left|\overrightarrow{V_G} - \overrightarrow{V_L}\right| \overrightarrow{rot}(\overrightarrow{V_L}) \quad (2.34.)$$

C_L le coefficient de portance

L'injection des bulles se fait via une surface d'injection. Hreiz *et al.* [102] a découvert que de meilleurs résultats qualitatifs sont obtenus en utilisant des surfaces d'injection sous forme de points pour simuler le fait que les bulles nuclées à certains endroits. Cette surface doit être éloignée de l'électrode (Hreiz *et al.* [102] ont choisi une distance égale au rayon). On peut aussi ajouter une force latérale pour modéliser l'épaississement de la couche limite à la manière de Mandin *et al.* [105].

Le défaut majeur de ce type de modèle est qu'il est dépendant du maillage[102]. Dans le meilleur des cas, la taille du maillage doit être plus grande quand la taille de la bulle. Cependant dans des cellules aussi étroites que les cellules d'électrolyse de laboratoire (quelques millimètres d'épaisseur d'électrolyte) les gradients de vitesse, d'espèce, de taux de gaz induit par la vitesse aux électrodes sont très importants. Les bulles ont un diamètre qui peut atteindre 100µm donc cette condition ne peut pas tout le temps être satisfaite.

2.1.6 Euler-Euler

Contrairement au modèle Euler-Lagrange, les deux types de fluides sont ici considérés comme des phases continues. Ainsi, pour les deux phases, l'équation de continuité (équation (2.35.)) et l'équation de Navier-Stokes (équation (2.36.)) sont résolues.

$$\frac{\partial \varepsilon_k \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_k \rho_k \vec{V}_k\right) = S_m \tag{2.35.}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_k \rho_k \vec{V}_k\right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_k \rho_k \vec{V}_k \vec{V}_k\right) = -\varepsilon_k \nabla p + \nabla \cdot \left(\varepsilon_k \bar{\bar{\tau}}\right) + \varepsilon_k \rho \vec{g} + \vec{F}_k \tag{2.36.}$$

ε_k est le taux de gaz de l'indice k, l'indice k peut être L, O_2 , H_2, p the pressure in Pa, $\vec{V}_k$ la Vitesse de la phase k in m s^{-1}.

$$\overrightarrow{F_G} = -\overrightarrow{F_L} = n_b \left(\vec{F}_D + \vec{F}_L + \vec{F}_{VM} + \sum \vec{F}_{custom}\right) \tag{2.37.}$$

Avec n_b est la densité volumique de bulle en m^{-3}, $\vec{F}_{custom}$ le ou les forces additionnelles en N m^{-3}

Le terme de fermeture est ici $\vec{F}_k$ qui est une somme de plusieurs forces. La force de traînée et la force de portance sont les mêmes que pour les modèles qu'en Euler-Lagrange.

$$\overrightarrow{F_D} = \frac{3}{4} \varepsilon_k \, \rho_L \, \frac{C_D}{d_b} \left|\overrightarrow{V_G} - \overrightarrow{V_L}\right| \left(\overrightarrow{V_G} - \overrightarrow{V_L}\right) \tag{2.38.}$$

La force de portance s'écrit :

$$\overrightarrow{F_L} = \rho_L \, \varepsilon_k \, C_L \left|\overrightarrow{V_G} - \overrightarrow{V_L}\right| \overrightarrow{rot} \left(\overrightarrow{V_L}\right) \tag{2.39.}$$

Dans Schillings *et al.* [96], même si ce n'est pas le même modèle Euler-Euler que présentement, la force de portance a été calquée sur la force de portance de Saffman. Abdelouahed *et al.* [94] a utilisé cette force pour simuler la diffusion des bulles dans

l'électrolyte mais en ne prenant pas le modèle de Saffman. A la place, un coefficient constant C_L a été choisi.

Le modèle de Saffman s'écrit comme suit :

$$C_L = \frac{3}{2\,\pi\, Re_\omega^{\frac{1}{2}}} C_L' \tag{2.40.}$$

Avec C_L':

$$C_L' = \begin{cases} 6.46\, f(Re_p, Re_\omega) & 40 \leq Re_p \\ 6.46\, \times 0.0524\, (\beta\, Re_p)^{\frac{1}{2}} & 40 < Re_p < 100 \end{cases} \tag{2.41.}$$

Et Re_p et Re_ω:

$$Re_\omega = \frac{\rho_L \left|\overrightarrow{rot}(\overrightarrow{V_L})\right| {d_b}^2}{\mu_L} \tag{2.42.}$$

Et enfin β et $f(Re_\omega, Re_p)$:

$$\beta = 0.5\left(\frac{Re_\omega}{Re_p}\right) \tag{2.43.}$$

$$f(Re_\omega, Re_p) = (1 - 0.3314\,\beta^{0.5}) e^{-0.1\,Re_p} + 0.3314\,\beta^{\frac{1}{2}} \tag{2.44.}$$

La force de masse virtuelle (équation (2.45.)) dans le cas de l'électrolyse alcaline n'influe pas sur les résultats à proprement parler mais est utilisée pour faciliter la convergence et la stabilité des calculs[106].

$$\overrightarrow{F_{VM}} = C_{VM}\, \varepsilon_k\, \rho_L \left(\frac{d_L \overrightarrow{V_L}}{dt} - \frac{d_b \overrightarrow{V_G}}{dt}\right) \tag{2.45.}$$

Avec C_{VM}=0.5.

Ce formalisme ne prend pas en compte les interactions bulles-bulles aussi réalistiquement que les modèles « Four-Way » Euler-Lagrangien[107] mais est plus facile à mettre en place. L'hypothèse laminaire sera gardée pour le reste de cette étude malgré le fait que même Boissonneau et al. [92] ont mesuré une turbulence induite par les bulles à un Reynolds inférieur à 2500. Ce choix a été fait à partir de l'analyse des résultats de El-

Askary *et al.* [108]. Ces derniers ont montré que leur modèle Eulérien avec l'hypothèse turbulent, qui avait pour but de prédire l'hydrodynamique d'une cellule électrochimique en convection forcée, prédisait un épaississement de la couche limite en fonction du débit d'électrolyte. Ces résultats sont en désaccords avec des études expérimentales sur le même type de cellule. D'un point de vue expérimental voire technique, il est plus facile de mesurer et déterminer (et donc de vérifier) des grandeurs (comme le pH, le taux de gaz, distribution) lorsque l'écoulement est laminaire. Les modèles turbulents pourront être employés dans des études futures.

3 Stratégie de simulation numérique

3.1 Méthode des volumes finis

Dans cette thèse, la simulation sera réalisée en utilisant le logiciel de CFD Fluent. Ce logiciel résout des équations de transfert en utilisant la méthode des volumes finis. Elle a été développée par Patankar[109] et consiste à convertir le terme de divergence en une intégrale de surface. Le maillage qui sert de support à la résolution est présenté dans la Figure 2.6.

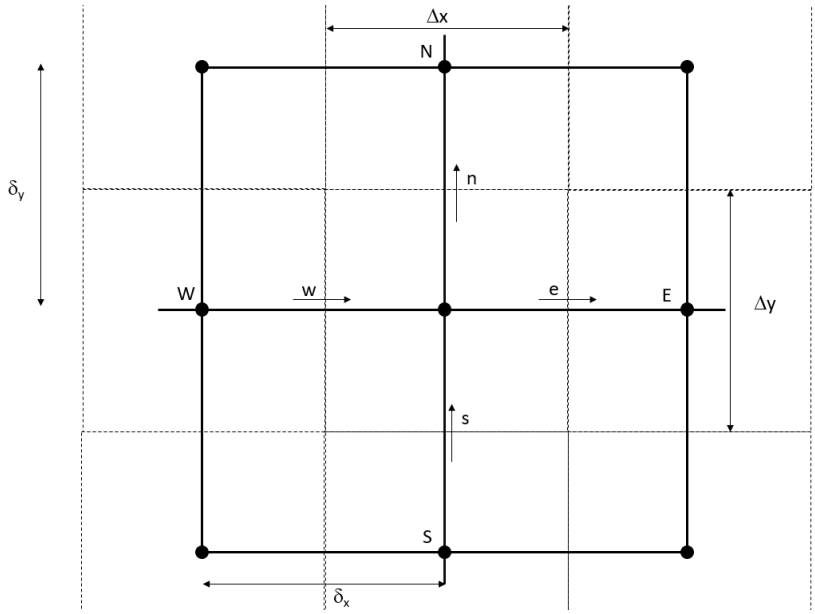


Figure 2.6: Volume de contrôle pour un maillage régulier

3.1.1 Volume fini

Dans la méthode des volumes finis, le domaine de calcul est divisé en un certain nombre de volumes de contrôle. Ensuite, l'équation de transport (équation (2.46.)) est intégrée sur le volume de contrôle. Pour cette sous-section seulement, φ représentera un scalaire.

Toutes les équations de transport prennent la forme :

$$\int \frac{\partial \rho\varphi}{\partial t}\, dV + \oint \rho\, \varphi\, \vec{V} d\vec{A} = \oint \Gamma_\varphi \overrightarrow{grad}\varphi\, d\vec{A} + \int S_\varphi dV \qquad (2.46.)$$

Le premier terme est le terme d'inertie, le deuxième représente le terme de convection, le troisième est le terme diffusif, le dernier est le terme source. Cette équation générale est discrétisée et appliquée pour chaque volume contrôle.

$$\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} V + \sum_f^N \rho \overrightarrow{V}\, \varphi\, \vec{A} = \sum_f^N \Gamma_\varphi\, \overrightarrow{grad}\varphi\, d\vec{A} + S_\varphi V \qquad (2.47.)$$

L'équation algébrique prend la forme suivante :

$$a_p \varphi = \sum_i^N a_i \varphi + b \qquad (2.48.)$$

3.1.2 Schéma de discrétisation spatiale et temporelle

En volume fini, le scalaire est calculé au centre de la cellule, mais les valeurs des faces sont nécessaires pour calculer le terme de convection. Dans Fluent, les valeurs de faces sont interpolées à partir des valeurs des cellules voisines. Ces calculs sont faits en utilisant un schéma de type « upwind ». Un schéma « upwind » signifie que l'interpolation est faite en utilisant les scalaires de la cellule en amont[99]. Pour les autres termes, il existe pléthore de schémas, les principaux schémas proposés par Fluent sont : discrétisation au premier ordre « upwind », au deuxième ordre « upwind », QUICK, HRIC, MUSCL. Ici nous détaillerons ceux qui seront utilisés dans cette étude : premier ordre « upwind », second ordre « upwind » et QUICK.

Lorsque la discrétisation au premier ordre « upwind » est choisie, les valeurs des faces sont égales sont à la valeur du centre de la cellule. Cette discrétisation n'est pas suffisante pour obtenir une solution convergée. En effet, la discrétisation au premier ordre promeut la diffusion numérique [17]. La diffusion numérique est un phénomène numérique qui intervient lorsque la discrétisation spatiale n'est pas adéquate. La diffusion numérique surestime la diffusion. Si le problème a du mal à converger, ce schéma peut être utilisé dans un premier temps puis lorsque la convergence est atteinte avec ce schéma alors un schéma au second ordre ou QUICK peut être utilisé. Lorsque le schéma second

ordre est utilisé, les valeurs de faces sont calculées à partir d'une approche de reconstruction linéaire. Dans ce genre d'approche, une précision de plus grand ordre est atteinte en utilisant un développement de Taylor de la valeur du centre de la cellule. La valeur de la face est donc calculée via l'équation (2.49.).

$$\varphi_f = \varphi_{centre} + \nabla\varphi\,\vec{r} \tag{2.49.}$$

Avec φ_f la valeur du scalaire à la face, φ_{centre} la valeur du scalaire au centre de la cellule, $\nabla\varphi$ le gradient du scalaire et $\vec{r}$ le vecteur de déplacement

Si une précision plus haute est nécessaire et que le maillage utilisé est constitué de cellules hexahédrales et quadrilatérales alors le schéma QUICK peut être utilisé. C'est un schéma qui se base sur une moyenne entre le schéma second ordre et une interpolation centrale de la variable. La Figure 2.7 présente un volume de contrôle et l'équation (2.50.) présente la discrétisation QUICK pour ce volume.

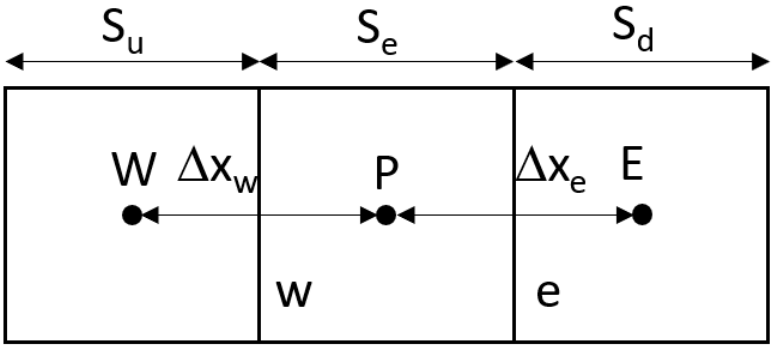


Figure 2.7: Volume de contrôle 1D

$$\varphi_e = \theta\left[\frac{S_e}{S_d + S_e}\varphi_P + \frac{S_e}{S_d + S_e}\varphi_E\right] + (1-\theta)\left[\frac{S_u + 2\,S_e}{S_d + S_c}\varphi_P - \frac{S_e}{S_u + S_e}\varphi_W\right] \tag{2.50.}$$

Dans cette étude, la plupart des calculs se feront sous l'hypothèse d'écoulement stationnaire. Dans les écoulements diphasiques, il est difficile d'obtenir la convergence. Afin de faciliter la convergence, il est possible d'utiliser la méthode de relaxation pseudo transient. La résolution se fait donc grâce à l'équation (2.51.).

$$\rho\,\Delta V\,\frac{\varphi_P - \varphi_P^{old}}{\Delta t} + a_P\varphi_P = \sum a\,\varphi + b \tag{2.51.}$$

Le pseudo pas de temps est le minimum choisi entre plusieurs pas de temps calculé à chaque itération.

3.1.3 Problématique du maillage

Dans le domaine du calcul numérique, une étude de sensibilité du maillage 2D doit être réalisée afin d'obtenir une solution indépendante du maillage. Dans ce type d'étude, le maillage est affiné jusqu'à ce que la différence entre deux solutions successives atteigne une valeur critère considérée comme faible. Cependant, dans un modèle Eulérien en 2D, cela n'est pas toujours possible.

En effet, Picardi *et al.* [111] ont suggéré dans leur article qu'il existe une taille de maillage idéal pour une simulation 2D. Ils ont déterminé que la résolution de la grille doit respecter le rapport des tailles bulle/cellule soit plus petit que $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Si un maillage plus fin est choisi, alors les résultats deviennent incohérents ou les calculs divergent. Ces résultats ont été reproduits par Law *et al.* [112].Enfin, Picardi *et al.* [111] ont affirmé que ce problème disparaissait lorsqu'une géométrie 3D est utilisée. Néanmoins, leurs calculs prennent beaucoup plus de temps qu'en 2D (de 10 heures CPU à 94 jours).

Panicker *et al.* [113], Vaidheeswaran *et al.* [114] ont expliqué ce phénomène par le fait que le problème est mal posé (*ill-posed* dans la littérature). Un problème mal posé signifie que la solution est elliptique. La solution du Nième dépend de la N+1ième étape. Ils résolvent le problème en ajoutant un terme de collision ou de dispersion. Ils ont également affirmé que bien que la force de masse virtuelle ait une influence insignifiante sur les valeurs des résultats, elle assure une meilleure stabilité sur le calcul.

Panicker *et al.* [113] ont déclaré que d'autres auteurs ont résolu ce problème en augmentant artificiellement la viscosité ou en ajoutant un terme de pression d'interface. Les deux articles ont utilisé une analyse de stabilité linéaire et en utilisant les résultats de cette étude, Panicker *et al.* [113] ont ajouté un terme de dispersion qui utilise le gradient de fraction de vide. Pour assurer l'hyperbolicité, un paramètre dépendant de le taux de gaz a été ajouté au terme de dispersion. En conséquence, le modèle qui en résulte donne de meilleurs résultats que le modèle sans terme de dispersion. Dans cette étude, il a été choisi d'ajouter le terme de dispersion utilisé dans Marfaing *et al.* [97] et inspiré par Davidson [115].

$$\vec{F}_{BD} = -\varepsilon_k \rho_L \frac{K_G}{d_b} |U_r| \nabla \varepsilon_G \qquad (2.52.)$$

Avec K_G le coefficient de dispersion de bulle en $m^2\ s^{-1}$

3.2 Solveur de l'écoulement

Le logiciel Fluent permet d'utiliser deux types d'algorithmes de solveur. L'un basé sur la pression et l'autre sur la densité. Selon le guide théorique de Fluent[99], l'algorithme basé sur la pression a été développé pour résoudre un écoulement incompressible à faible vitesse, tandis que l'algorithme basé sur la densité a été conçu pour résoudre un écoulement compressible à grande vitesse. Cependant, les deux algorithmes ont été mis à jour afin de permettre leur utilisation pour tous les types de problèmes. Le Tableau 2.2 montre quelle équation est utilisée pour obtenir les principaux scalaires hydrodynamiques (pression, vitesse, densité, etc.).

Tableau 2.2: Equation utilisée pour obtenir les scalaires hydrodynamiques

	Density-based	Pressure-based
Densité	Continuité	aucune
Vitesse	Equation du mouvement	Equation du mouvement
Pression	Equation d'état	Equation de la pression

L'algorithme basé sur la pression est l'un des algorithmes de la méthode de projection. Ces méthodes de projection doivent minimiser l'erreur sur la conservation des masses. L'équation de la quantité de mouvement est d'abord résolue, puis une correction de la pression est appliquée pour **satisfaire** l'équation de continuité. En raison de la non-linéarité du problème, ces méthodes impliquent des itérations. Fluent fournit deux algorithmes basés sur la pression : l'algorithme séquentiel et l'algorithme couplé. L'algorithme séquentiel commence par la mise à jour des propriétés physiques de l'écoulement (densité, viscosité, toutes les diffusivités) puis résout l'équation du moment. L'équation de continuité (équation de correction de la pression) est résolue. La vitesse, la pression et le flux de masse sont mis à jour et enfin les autres équations sont résolues (énergie, espèce ou autre). Après cette dernière étape, le critère de convergence est vérifié et s'ils ne sont pas satisfaits, une autre boucle est lancée.

L'algorithme couplé basé sur la pression résout l'équation de la vitesse, de la continuité et de la pression en une seule étape. L'algorithme séquentiel demande moins de mémoire alors que l'algorithme couplé permet une convergence plus rapide, mais les besoins en mémoire sont 1.5 à 2 fois plus élevés que l'algorithme séparé.

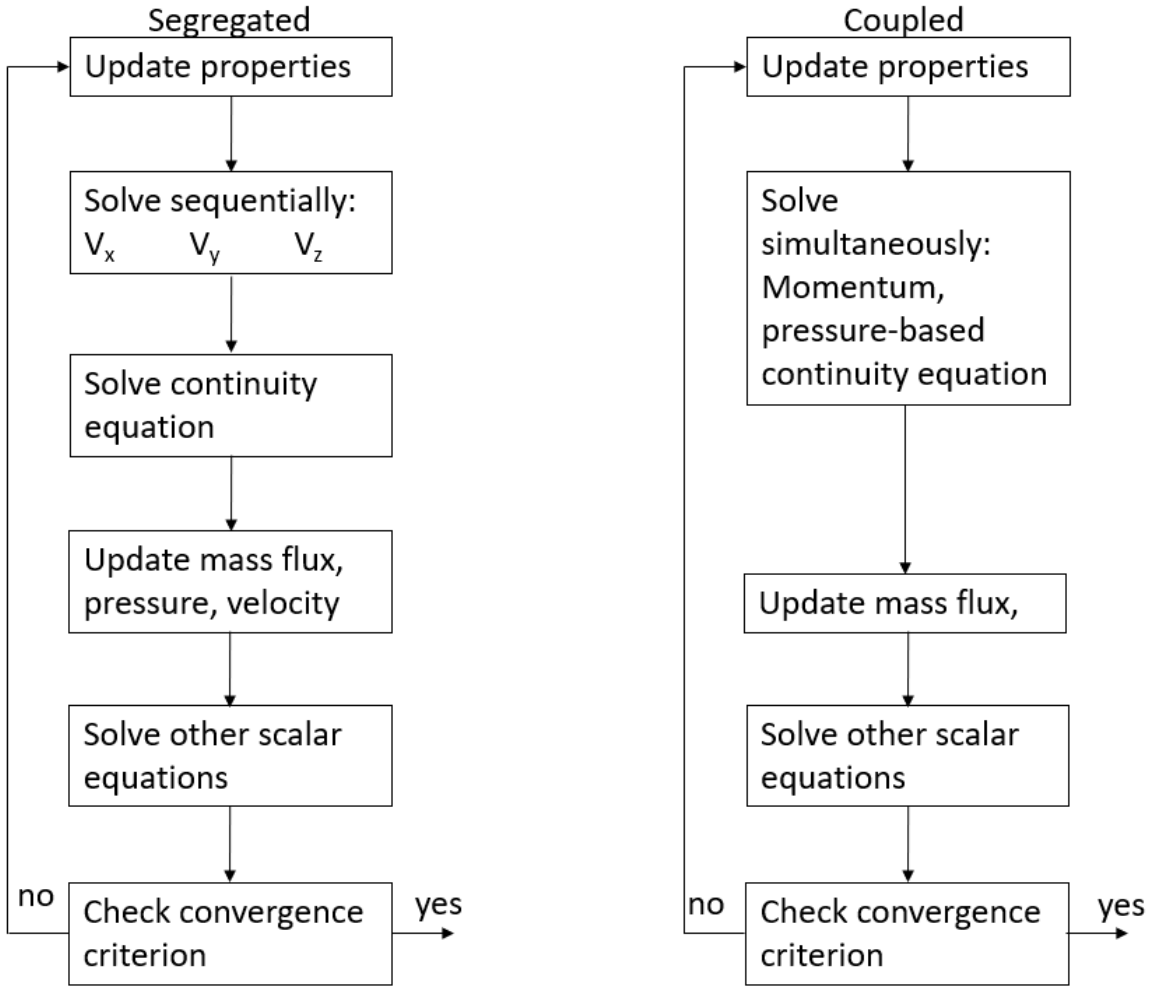


Figure 2.8: Organigramme de l'algorithme "pressure-based" séquentiel et couple inspiré des organigramme de "Fluent Theory guide" [99]

3.3 Outils expérimentaux et démarche de validation

Cette thèse a été principalement focalisée sur la simulation numérique, cependant des résultats d'expériences d'autres chercheurs ont été utilisés. Cette partie sert donc à expliquer comment ces résultats ont été obtenus.

3.3.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une méthode d'électroanalyse dans le domaine de l'électrochimie qui mesure le courant obtenu lors d'une oxydation ou réduction étant donné un potentiel imposé. Il existe de nombreuses configurations de cellules. Les plus employées sont les cellules à deux ou trois électrodes. Dans la configuration à deux électrodes, la surtension est mesurée par rapport à une électrode de référence qui est gardée à potentiel constant.

Cette méthode est couramment utilisée[116] car le comportement électrochimique d'une électrode peut être rapidement examiné et caractérisé. L'analyse des données peut servir, entre autre, à caractériser la nature du procédé électrochimique (diffusif ou adsorptif) et aussi obtenir les paramètres thermodynamique[117]. C'est aussi grâce à cette technique que l'on obtient les paramètres des lois de Tafel et Butler-Volmer.

3.3.2 Mesure PIV (Particle image velocimetry measurements)

La méthode de mesure la plus importante pour cette thèse est la méthode PIV. Cette technique sert à mesurer les distributions de vitesses de fluide au sein du tube, cellule ou autre. Dans notre cas, on veut mesurer la distribution de vitesse du fluide majoritaire (électrolyte). Cette méthode consiste à essaimer l'électrolyte de particule réfléchissante puis d'éclairer l'électrolyte grâce à un laser. L'électrolyte est ensuite pris en photo à intervalle connu. On peut donc mesurer une vitesse. Cette technique atteint ses limites lorsque la densité de courant et le taux de gaz deviennent trop importants. En effet, les bulles en formant un panache opaque rendent impossible la mesure[58]. La vitesse obtenue est une moyenne pondérée entre la vitesse du liquide et la vitesse des bulles. La densité des bulles étant 1000 fois plus petite que celle de l'électrolyte, la vitesse mesurée peut être directement assimilée à la vitesse du liquide lors de la confrontation avec l'expérience.

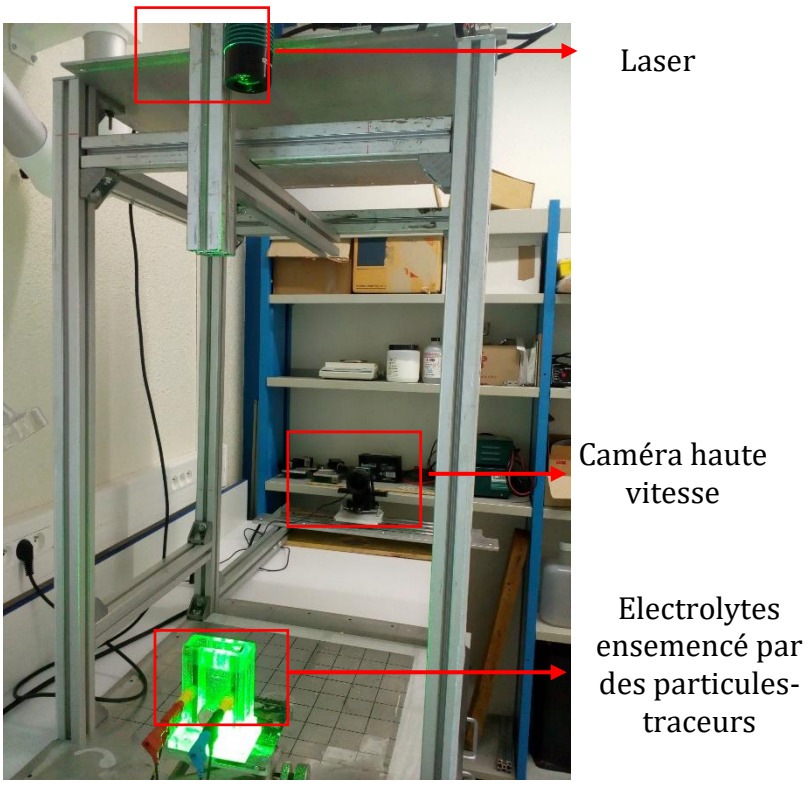


Figure 2.9: Dispositif expérimental PIV

3.3.3 Démarche de validation et réflexion sur les expériences à mener

La démarche de validation passe par la confrontation des résultats numériques à des résultats d'expériences. En prenant en compte nos hypothèses, il n'existe que très peu de données expérimentales dans la littérature correspondant à notre contexte d'étude. Boissonneau *et al.* [92] fournissent des distributions de vitesse mais ne donnent pas de distribution de taux de gaz. Riegel *et al.* [118] donnent une distribution de taux de gaz mais le régime d'écoulement est turbulent. Lee *et al.* [68] ont mesuré des distributions de taux de gaz mais ne donnent pas de donnés quantitatives. Abdelouahed et al.[94] ont mesuré une distribution de taux de gaz mais ne donnent pas de valeurs absolues.

Ainsi, pour notre étude, la validation de la modélisation numérique se fera par comparaison aux résultats expérimentaux obtenus par Boissonneau *et al.* [92]. Dans la section 3.1., nous avons introduit une nouvelle force en gradient opposé visant à mieux décrire l'épaississement de la couche limite diphasique. Son originalité passe par l'introduction d'un coefficient K_G qui servira à « fitter » les données de Boissonneau *et al.* [92]. Il n'existe pas de littérature sur la valeur de ce coefficient. Cependant, on pourra noter que Boissonneau *et al.* [92] ne fournit des points que pour une seule géométrie. Or, Schillings, dans sa thèse, a démontré que la diffusion de bulle pouvait dépendre de la géométrie. Pour pallier à ce problème, il avait été décidé de mener des expériences complémentaires dédiées au sein du laboratoire, en s'appuyant sur un stagiaire Matteo Rossini (Sicile) de master 2 qui devait venir en mars dernier. L'histoire ne l'a pas voulu : la crise sanitaire n'a pas permis la venue de ces stagiaires.

Le plan d'expériences qu'il devait mener avec des cellules imprimées en 3D avait été réfléchi préalablement à sa venue. Une cellule en configuration VPERGE et une cellule en gaz lift ont été imprimées. Le but de ce plan d'expérience était :

- Mesurer le diamètre moyen de départ de bulle et le taux de surface d'électrode écrantée par les bulles ;
- Mesurer le taux de gaz global comme l'ont fait Hine *et al.* [8] et dans un second temps la mesure de la distribution du taux de gaz et donc de la couche limite diphasique comme dans l'étude de Abdelouahed *et al.* [94] ou Riegel *et al.* [118] ;
- Mesurer de la distribution de la vitesse du liquide ;

Avant de mener ces différentes expériences, les électrodes auraient été préalablement caractérisées afin de mesurer la résistance ohmique.

Pour revenir au cœur de notre étude, le premier objectif concret est d'alimenter le modèle numérique et la caractérisation de K_G (qui dépend de r^*) mais surtout l'algorithme génétique pour la simulation d'optimisation. En effet comme nous le verrons dans la prochaine section, l'algorithme génétique a besoin de la surface écrantée et du diamètre de bulle pour calculer le coût d'hydrogène. La taille de bulle dépendant grandement de la tension de surface, il faut déterminer un nouveau nombre adimensionnel (équation (2.53.)).

$$\Pi_\gamma = \frac{\gamma_L}{\mu_L \, V_G H_{elec}^2} \tag{2.53.}$$

Le but ici est de trouver une corrélation en fonction des différents nombres adimensionnels et r^* (équation (2.54.)).

$$r^* = f\left(Re_{V_G}, Fr_{V_G}, h^*, \Pi_\gamma\right) \tag{2.54.}$$

Le plan d'expérience se placera dans les intervalles donnés par le Tableau 2.3 pour que la corrélation obtenue puisse être utilisée dans le domaine de recherche du design optimum défini dans les sections précédentes. Les deux autres objectifs sont d'alimenter en données expérimentales le modèle numérique et ainsi donner l'évolution de K_G en fonction des différents paramètres.

Tableau 2.3: Intervalle de recherches pour les nombres adimensionnelles

	Min	**Moy**	**Max**
Re_{V_G}	7 10^{-3}	125	250
Fr_{V_G}	5.5 10^{4}	1.1 10^{11}	2.20 10^{11}
h^*	1.5 10^{-3}	8.25 10^{-3}	1.5 10^{-2}
Π_γ	1.90 10^{6}	2.85 10^{11}	5.70 10^{11}

4 Construction d'un métamodèle

4.1 Les métamodèles

4.1.1 L'intérêt des métamodèles

Un métamodèle est un modèle approché qui permet d'obtenir rapidement une évaluation d'un paramètre voulu (dans notre cas le taux de gaz) en le corrélant à un des paramètres d'entrées. Cette méthode bien qu'elle puisse rajouter des incertitudes est très

avantageuse surtout dans le cas présent. En effet, l'algorithme génétique doit minimum évaluer 500 designs. Un calcul peut prendre parfois plusieurs jours. Si on prend un temps moyen de calcul CFD de 20min, on obtient une optimisation qui dure 166h. Il n'est donc pas faisable d'évaluer à l'aide du code de calcul CFD tous les designs. L'approche adimensionnelle a été préférée afin de réduire le nombre de paramètres et donc le nombre de calculs. Cette partie a pour but d'expliquer comment le métamodèle suivant a été construit en accord avec l'équation (2.55.).

$$\varepsilon_k = f\left(Re_{Vg}, Fr_{Vg}, h^*, r^*\right) \tag{2.55.}$$

4.1.2 Les conventions

Dans la suite de cette section, les facteurs seront exprimés en facteurs réduits compris entre -1 et 1. Ainsi, , il faut faire la transformation suivante (équation (2.56.)) :

$$\overline{X_i} = \frac{X_i - \left(\frac{X_{max} + X_{min}}{2}\right)}{\left(\frac{X_{max} - X_{min}}{2}\right)} \tag{2.56.}$$

$\overline{X_i}$ est la variable comprise entre -1 et 1 et est appelée variables centrées réduites.

4.2 Les réseaux de neurones artificiels

4.2.1 Les inspirations biologiques

Les réseaux de neurones viennent de l'étude du traitement de l'information dans les systèmes nerveux chez les êtres vivants et plus particulièrement chez les êtres humains [30]. Le cerveau de l'humain est un système biologique complexe. Ce dernier est composé de 10^{11} neurones. Ces neurones sont des cellules qui répondent à des excitations électriques. Les neurones sont composés, entre autres, de dendrites qui amènent des messages (ou excitations) et d'axones qui transmettent la réponse induite par l'excitation. Ces dendrites et axones sont reliés au corps de la cellule (aussi appelé le perycaryon ou soma). La communication entre les neurones se fait à des jonctions appelées synapses. Chaque neurone est connecté à d'autres neurones de telle manière qu'un cerveau humain contient 10^{14} synapses [30]. Ainsi, le traitement d'un signal est hautement parallèle et permet une puissance de calcul que même les superordinateurs des années 90 avaient du mal à égaler.

Il est possible d'assimiler la plupart des neurones comme des capteurs de régulation qui fonctionnent en tout-ou-rien. Quand le neurone est excité, il envoie un signal électrique qui se propage du corps de la cellule vers une synapse par le biais d'axones. Lorsque le signal atteint une synapse (qui peut être inhibiteur ou excitant) une dose de neurotransmetteur est relâchée. Ces neurotransmetteurs traversent la jonction synaptique pour apporter l'excitation au neurone visé par le biais des dendrites de ce dernier. Le neurone visé en question est lui-même relié à plusieurs autres synapses (eux-mêmes reliés à des neurones par des axones) qui lui envoient des excitations électriques. Il fait la somme pondérée des excitations provenant des différentes synapses (qui ont une intensité inhibitrice ou excitante différente selon les neurones) et si cette somme est supérieure à un certain seuil alors le neurone envoie une excitation électrique.

4.2.2 Les réseaux de neurones artificiels

Un réseau de neurones artificiel ou *Artificial Neural Network (ANN)* est un modèle de calcul « biomimétique » [120]. Un réseau de neurones peut être aussi considéré comme une fonction mathématique non linéaire qui relie les données d'entrée à une ou plusieurs sorties [30]. En effet, à l'image de l'algorithme génétique qui s'inspire du procédé de sélection naturelle tel théorisé par Darwin, les ANN s'inspirent de l'architecture du cerveau. Pour faire simple, un cerveau est constitué de neurones qui sont reliés par des synapses. Dans les réseaux de neurones artificiels, les neurones sont des éléments de traitements et ils sont reliés entre eux avec des coefficients (aussi appelés poids) liés aux connexions. Ces coefficients sont déterminés lors d'une phase appelée apprentissage. Ce type de modèle permet à partir de données d'entrée de retrouver des données de sorties. Ils peuvent être utilisés autant pour faire la régression linéaire que de calculer des champs de vitesse en mécanique des fluides ou des. Les calculs en volumes finis sont coûteux en temps et en ressources de calcul. Les réseaux de neurones permettent d'avoir une réponse rapide à partir d'un set de donnée. Ces modèles sont souvent utilisés pour leurs caractéristiques intéressantes suivantes [31] :

- Apprentissage et adaptation
- Généralisation
- Parallélisme
- Robustesse

La première introduction de ce type de modèle mathématique a été présentée par McCulloch et Pitts en 1943[121]. Il s'agissait à l'époque d'un modèle à un seul neurone comme présenté dans la Figure 2.10-(a).

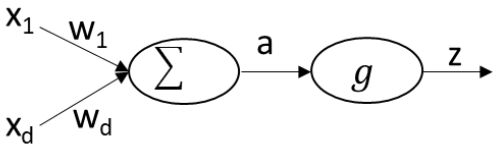
On peut le considérer comme une fonction non-linéaire qui relie un set de paramètres d'entrés ($x_1 \ldots x_N$) à un paramètre de sortie z.

$$a = \sum_{i=1}^{N} w_i x_n + c \tag{2.57.}$$

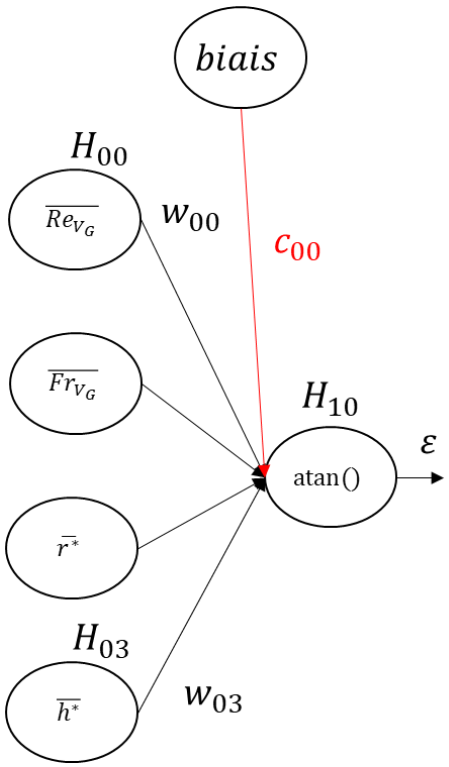
Le paramètre c est appelé biais et les paramètres w sont les coefficients (ou poids). La fonction g est appelée *fonction d'activation.* Cette fonction peut être linéaire, sigmoïdal, tangente hyperbolique.

La Figure 2.10-(b) montre une application pour notre problème. Les données d'entrées ($x_0, x_1, x_2 \ldots x_N$) de notre problème $\overline{Re_{Vg}}, \overline{Fr_{Vg}}, \overline{h^*}, \overline{r^*}$ sont représentées au premier rang. Ensuite, ces données d'entrés sont reliées et pondérées au neurone « caché » H_{10} (équation (2.58.)).

$$\varepsilon = H_{10} = tanh\,(c_{00} + \sum_{i=0}^{3} w_{0i} \times H_{0i}) \tag{2.58.}$$



(a)



(b)

Figure 2.10 : Neurone artificiel de McCullogh (a) général (b) appliqué à notre problème

La somme des pondérations est traitée par les neurones puis les deux résultats sont pondérés pour donner le taux de gaz.

Un réseaux de neurone est caractérisé par les quatre paramètres suivant [120] :

- Le type de neurone
- L'architecture du réseau, c'est-à-dire comment sont connectés les neurones entre eux.
- L'algorithme d'apprentissage
- L'algorithme de rappel

De manière pratique, les données d'entrés sont, comme dans le cas des plans d'expériences, transformées selon l'équation (2.56.).

5 Stratégie d'optimisation

5.1 Qu'est-ce que l'optimisation ?

L'optimisation est le procédé de rendre un système physique, un trajet, etc. meilleur en accord avec un critère. L'optimisation consiste à essayer de multiples variations de paramètres sur le système étudié et de voir si ces paramètres permettent d'améliorer ce

système. L'optimisation est l'outil mathématique qui permet de savoir si la solution choisie est la **seule** et **meilleure** solution. Il est important de définir « meilleure » solution. Le fait d'utiliser « meilleure » solution implique qu'il y ait plusieurs solutions qui donnent des résultats non égaux.

Chaque problème a sa définition propre de « meilleure ». Ainsi, il est possible que le même problème formulé différemment donne des solutions optimisées différentes. L'optimisation peut être vue comme le procédé d'ajuster les paramètres d'entrés d'un banc expérimental, d'une fonction, etc. afin de trouver le minimum ou maximum d'un ou plusieurs paramètres de sortie. Par exemple, prenons le cas d'un architecte qui veut créer un bâtiment dont les trajets entre les salles sont minimaux. Les paramètres d'entrée sont les dimensions du bâtiment, le nombre de pièces. Le paramètre de sortie pourrait être le temps de trajet estimé. D'un point de vue du vocabulaire, le procédé industriel (ou autre) ou fonction est appelé « cost function » ou « fitness function » et les paramètres de sortie sont appelés « cost » ou « fitness ».

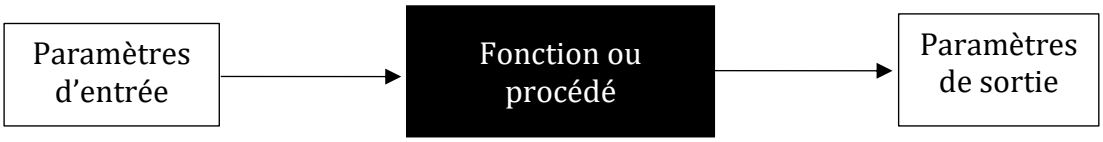


Figure 2.11: Schéma de principe de l'optimisation

Il peut être intéressant de noter que le procédé d'optimisation ressemble à la recherche des racines d'une fonction. Dans le cas de la recherche des racines, on cherche le zéro de la fonction alors que le procédé d'optimisation cherche le zéro de la dérivé de la fonction. Du fait qu'il est parfois difficile de calculer la dérivée de la fonction (parfois cette dérivée n'existe pas), l'optimisation peut être difficile. Une autre des grosses problématiques de l'optimisation est de savoir si la solution trouvée est un maximum ou minimum global ou locale (une solution suboptimale).

5.2 Les catégories d'optimisation

Un algorithme d'optimisation peut être caractérisé par 6 caractéristiques. Premièrement, il existe les algorithmes d'optimisation de type « essais-erreur » utilisé par les expérimentateurs. Ce genre d'algorithme se base sur le fait de changer les variables d'entrée sans savoir exactement leur effet sur les paramètres de sorties. En opposition, il existe les algorithmes où l'on connaît directement la fonction qui relie les paramètres

d'entrée aux paramètres de sortie. Ces algorithmes se basent sur des manipulations mathématiques qui permettent de trouver le minimum ou maximum. Les algorithmes d'optimisation peuvent être différenciés entre ceux qui peuvent résoudre des problèmes à plusieurs facteurs ou un seul facteur. Les algorithmes qui peuvent résoudre des problèmes qui dépendent du temps sont appelés « dynamique ». Dans le cas où la solution ne dépend pas du temps, l'algorithme est stationnaire.

Les algorithmes résolvant des problèmes dont les paramètres d'entrées ont une valeur finie sont appelés algorithme continu. Les paramètres d'entrée sont souvent dans un intervalle, le problème est qualifié de sous contrainte. Lorsqu'un algorithme part d'une supposition initiale pour trouver un optimum, on parle de « minimum seeking ». Le problème de ce genre d'algorithme est que dans le cas d'un procédé à plusieurs minimums, les algorithmes « minimum seeking » se retrouvent coincés dans des suboptimum. Pour pallier ce problème, on peut utiliser des algorithmes qui font intervenir de l'aléatoire dont les algorithmes génétiques font partie.

5.3 Algorithme d'optimisation génétique

5.3.1 Rappel de génétique

L'optimisation génétique part de l'observation du monde naturel, de la faune et la flore. Ce monde naturel est composé de myriades d'organismes vivants très divers et très complexes. Il peut être aussi noté que ces organismes complexes sont adaptés à un environnement grâce à des membres, organes ou capacités spécifiques. Prenons l'exemple des girafes, ce sont des animaux herbivores qui vivent, à l'état naturel, dans la savane. La nourriture disponible dans la savane est soit les herbes hautes ou les feuilles des arbres. Selon Darwin[122] (car sa théorie concernant les girafes ne fait plus consensus), les ancêtres des girafes ont évolué étape par étape en développant un cou qui leur permet d'atteindre cette précieuse nourriture.

Si on prend le point de vue de l'optimisation, la fonction d'adaptation mesure l'adaptation (dans notre cas, cette fonction est maximisée). Les caractéristiques de l'organisme donnent des survivabilités variables. La fitness est ici le niveau d'adaptation. L'environnement donne les contraintes. L'évolution est la fonction/procédé. Ce procédé sélectionne les caractéristiques qui donnent le plus de chance d'avoir une bonne survivabilité. Il existe deux échelles d'étude de l'évolution : la macroévolution et la microévolution. La macroévolution s'intéresse à l'évolution au niveau de plusieurs espèces alors que la microévolution s'intéresse à l'évolution à l'échelle de l'espèce. La

microévolution s'intéresse donc aux phénomènes de microévolution, qui sont observables et expérimentables et qui relèvent de la génétique.

L'algorithme génétique est très inspiré de la microévolution. Ainsi, il faut maintenant aborder la génétique. Un gène est l'unité de base de l'hérédité. Les gènes sont composés d'ADN et sont enchâssés sur des chromosomes. L'ADN est composé d'acides nucléiques qui codent les séquences de protéines des organismes. Ces séquences codantes peuvent varier, mais sont soumises à pression de sélection c'est-à-dire que si les variations impactent la survie défavorablement alors elles sont contre-sélectionnées. Elles forment le code génétique. Les gènes s'expriment sous deux (ou plus) formes fonctionnelles, appelées allèles, qui expriment chacune une caractéristique. Pour expliquer les prochains concepts, prenons l'exemple d'une personne ayant les yeux bleus. La version du gène, aussi appelée allèle, codant la couleur bleue est récessive par rapport à l'allèle codant les yeux marrons. Dans ce cas le gène « couleur des yeux » de cette personne est composé de deux allèles « yeux bleus » et le phénotype est d'avoir les yeux bleus. Dans le cas de cette personne, à part s'il y a une mutation avant ou lors de la méiose, on peut en déduire que les parents de cette personne ont au moins un gène des yeux bleus. C'est une hérédité mendélienne.

Chez les eucaryotes, les gènes sont transmis des parents aux enfants via la combinaison de gamètes mâles et femelles lors de la fécondation. Ces gamètes se forment pendant la méiose, moment où se produit le phénomène de crossing-over (ou enjambement). Lors de la méiose, les gamètes (qui sont dans un état dit haploïde) contiennent chacune la moitié du code génétique (c.-à-d. une moitié de chaque paire de chromosomes) du parent fournissant le gamète. Les chromosomes de chaque gamète se recombinent pour donner un individu avec un nouveau code génétique. C'est à ce moment-là qu'intervient le caractère récessif ou dominant des allèles, lors de l'appariement. Le fait qu'une part du code génétique de la mère et du père se combine pour donner un individu unique s'appelle le brassage génétique. Il y a plusieurs mécanismes qui participent à ce brassage génétique. Comme le crossing-over (enjambement en français) présenté dans la Figure 2.12.

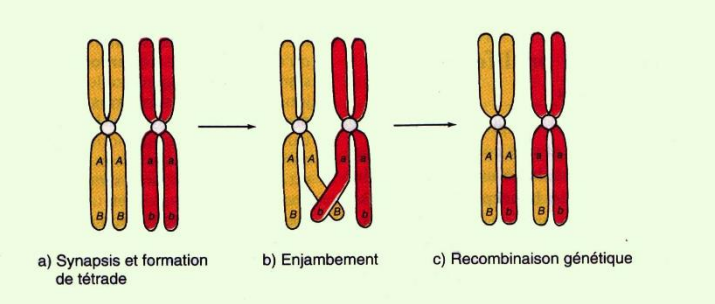


Figure 2.12 : Phénomènes de crossing-over

Il y a un autre mécanisme qui permet d'obtenir de nouvelles capacités évolutives : la mutation. La mutation est une sorte d'erreur spontané qui intervient. Ces mutations chez l'être humain arrivent souvent mais ne trouvent pas toujours d'expression via le phénotype (on parle de mutations silencieuses). Cependant si elles donnent des avantages évolutifs alors elles seront triées via la sélection naturelle. Enfin, il y a un dernier phénomène qui fait intervenir le hasard : la dérive génétique. La dérive est un phénomène peut par exemple supprimer un allèle. Il peut arriver qu'un individu qui survit plus longtemps et a plus d'avantage dans un environnement donné aura plus de chance de se reproduire. Dans le contexte de l'algorithme génétique, on peut même dire que c'est une certitude car c'est le paradigme du Darwinisme[122]. Le processus de **reproduction sexuée (permettant un brassage génétique)** et de mutation permettant l'innovation ne donnent pas toujours un individu aussi viable, dans ce cas il aura moins de chance de se reproduire et donc moins de chance de transmettre son patrimoine génétique aux générations suivantes.

Pour résumer les 3 moteurs de l'évolution sont :

- **les mutations qui permettent l'innovation**
- la **recombinaison génétique**
- la **sélection naturelle** = sélection des gènes avantageux dans un milieu donné, par transmission génétique différentielle des individus à la descendance due à une survie des plus adaptés.

L'algorithme génétique reprend donc ce principe.

5.3.2 Avantages des algorithmes génétiques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le problème à optimiser fait intervenir beaucoup de variables et des variables qui ne sont pas toutes des nombres réels ou des fonctions continues et dérivables. Les algorithmes d'optimisation classiques

peuvent avoir du mal à résoudre ce genre de problème. De plus, obtenir les dérivées des fonctions peut s'avérer difficile. Les algorithmes génétiques n'ont pas besoin de calculer les dérivés. De plus, les algorithmes qui fonctionnent en calculant les dérivées peuvent se retrouver bloqués à un suboptimum ou optimum local. L'algorithme génétique permet d'ignorer ces suboptimums et obtenir l'optimum global.

5.4 Construction du cahier des charges

5.4.1 Hypothèses et cahier des charges

La Figure 2.13 représente la cellule d'électrolyse que l'on veut optimiser. Les gènes (paramètres de conception) y sont figurés (T, p, Y, h_{H_2}, h_{O_2}, H_{elec}, j). Cependant, ces paramètres ne suffisent pas à déterminer ni la tension de cellule, ni le coût total de l'hydrogène. Ainsi, il est nécessaire de faire des hypothèses sur le coût de l'électricité ou le coût du kW (par m^2 ou non). Ces différentes hypothèses sont vérifiées dans la littérature.

- Coût de l'électricité pris à 17c€/kWh EC
- La durée de vie de l'électrolyseur est de 90000h[123] t_{elec}
- Le coût d'un électrolyseur par €/m^2 est entre 800 et 14000 € m^{-2}[123] IC_s
- Le diamètre des bulles est supposé être soit 25µm ou 50µm[75], [124], [125] r_b
- La résistance électrique de la membrane R_{memb}

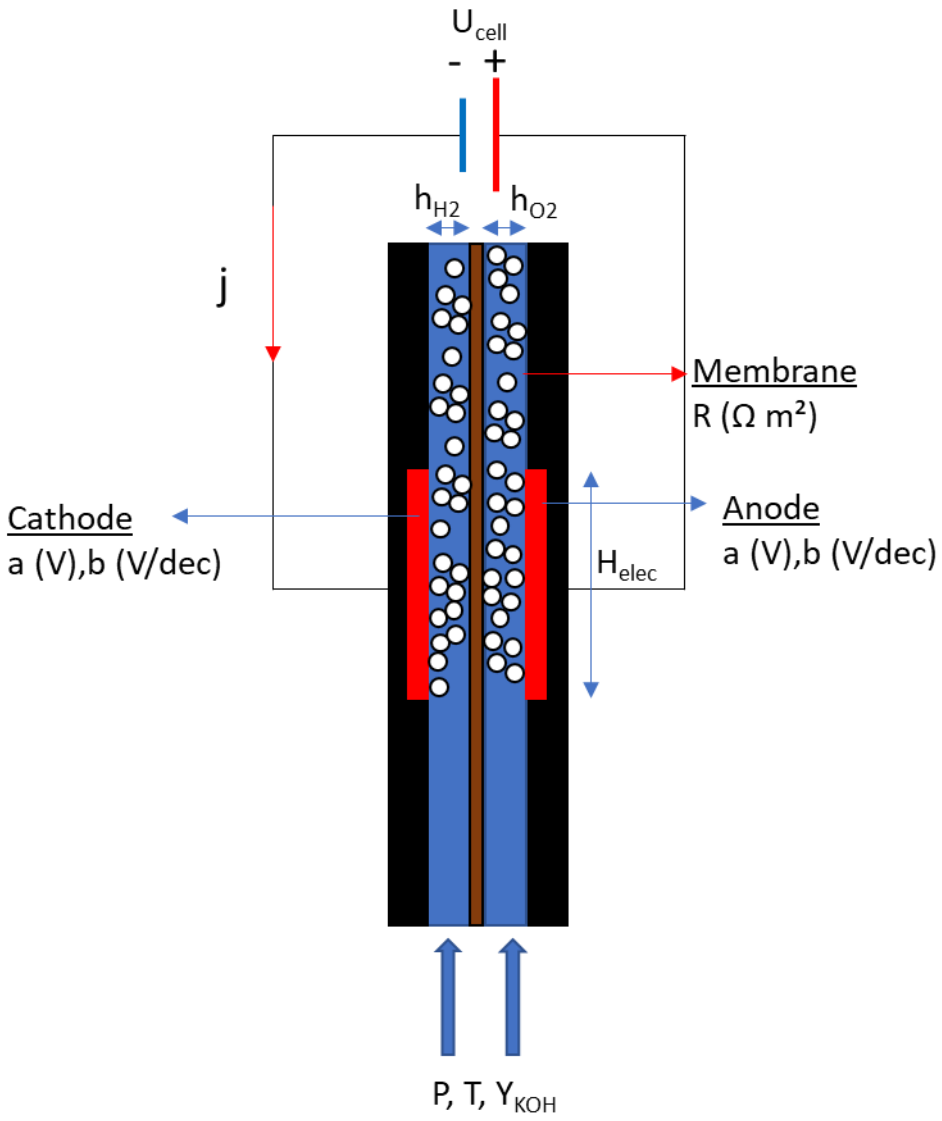


Figure 2.13 : Cellule d'électrolyse à optimiser.

5.4.2 Gènes ou Paramètres de conception (DP)

Les paramètres de conception (ou gènes) ainsi que leur intervalle de recherches figurent dans le Tableau 2.4. Un set de paramètre est une version de chromosome. Dans notre étude, le chromosome complet pour « coder » le phénotype « coût total » serait le suivant :

$$chromosome = [T, p, Y, h_{H_2}, h_{O_2}, H_{elec}, j, EC, IC_s, t_{elec}, R_{memb}] \quad (2.59.)$$

Cependant, les paramètres techno-économique EC, IC_s, t_{elec} sont difficilement modélisables ou dépendent uniquement du matériau choisi R_{memb}. Le chromosome de cette étude se résume donc à :

$$chromosome = [T, p, Y, h_{H_2}, h_{O_2}, H_{elec}, j\ ] \quad (2.60.)$$

On peut s'attendre à ce que la température choisie par l'algorithme soit la plus grande possible, car la température augmente la conductivité électrique et diminue la tension réversible.

La pression joue quant à elle un rôle plus compliqué. En effet, comme il a été démontré dans le Chapitre 1, la pression diminue la taille de bulle et volume injecté dans l'électrolyte augmentant ainsi l'efficacité de l'électrolyseur. Cependant, elle augmente la tension réversible. Il a été démontré dans le Chapitre 1 qu'il existe, à une température donnée, une fraction massique optimale. La tension réversible est quant à elle fonction croissante de la fraction massique d'électrolyte. Dans le Chapitre 1, il a été mis en exergue qu'il existait un rapport $\frac{h}{H}$ optimal pour une densité de courant donnée. L'algorithme doit permettre de trouver ce rapport optimal.

Tableau 2.4: Espace de recherche des différents paramètres de conception

DP (Unité)	Type	Valeur min	Valeur max
H_{elec} (m)	Réel	$1\ 10^{-2}$	$1\ 10^{-1}$
h_{H_2} (m)	Réel	$1.5\ 10^{-4}$	$1.5\ 10^{-3}$
h_{O_2} (m)	Réel	$1.5\ 10^{-4}$	$1.5\ 10^{-3}$
p (Bar)	Réel	1	$3\ 10^{1}$
j (A m^{-2})	Réel	$1\ 10^{3}$	$1\ 10^{4}$
Y_{KOH} (-)	Réel	$2\ 10^{-1}$	$5\ 10^{-1}$
T (K)	Réel	$2.9\ 10^{2}$	$3.5\ 10^{2}$

5.4.3 Calcul intermédiaire

5.4.3.1 Calcul des paramètres diphasique

Afin de pouvoir évaluer correctement le coût de l'hydrogène, il est nécessaire de modéliser le taux de gaz ε et la surface écrantée. Ainsi, la densité, la viscosité, le rayon de bulle et la vitesse équivalente associé à chaque candidat sont calculés grâce aux corrélations et équations détaillées dans le Chapitre 1. Le rayon de bulle diminue en fonction de la pression selon la loi empirique de l'équation (2.54.) obtenu grâce aux données de Jannsen *et al.*[124]. Les valeurs maximale et minimale de ces paramètres sont résumées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5: Intervalles des paramètres intermédiaires dimensionnels

Symbole (Unité)	Min	Max
ρ (kg m^{-3})	989	1410
μ (Pa s)	0.37 10^{-3}	3.57 10^{-3}
V_G (m s^{-1})	2.12 10^{-6}	1.29 10^{-3}
σ_0 (S m^{-1})	52	136
r (µm)	12	50
E_{rev} (V)	1.16	1.30

$$\frac{r}{r_{(p=1)}} = 0.876\, p^{-0.471} \tag{2.61.}$$

La tension réversible est calculée à partir de la pression, température et fraction massique grâce aux équations déjà mentionnées dans le Chapitre 1. Enfin, les paramètres adimensionnels nécessaire à l'évaluation du taux de gaz sont calculés.

Tableau 2.6: Intervalles des paramètres intermédiaires adimensionnels

Nombre Adimensionnel	Valeur min	Valeur max
Fr_{V_G}	5.85 10^{4}	5.30 10^{10}
Re_{V_G}	10^{-2}	3 10^{2}
r^*	1.14 10^{-5}	1.5 10^{-3}
h^*	5 10^{-3}	1.5 10^{-1}

La surface écrantée par les bulles est évaluée à partir de la corrélation développée par Vogt *et al.*[82] :

$$\theta = 0.023\, j^{0.3} \tag{2.62.}$$

5.4.3.2 Calcul de la résistance

Maintenant que le taux de gaz ε est obtenu, la résistance du catholyte et de l'anolyte peut être calculée en utilisant l'équation (2.63.).

$$R(\varepsilon,\sigma) = \underbrace{\frac{h_{H_2}}{\sigma_0\left(1-\varepsilon_{H_2\,el}\right)^{1.5}}}_{Catholyte} + \underbrace{\frac{h_{O_2}}{\sigma_0\left(1-\varepsilon_{O_2\,el}\right)^{1.5}}}_{Anolyte} \tag{2.63.}$$

Avec $\varepsilon_{H_2\,elec}$, $\varepsilon_{O_2\,elec}$ le taux de gaz moyen au sein du catholyte et de l'anolyte.

L'évaluation de cette résistance a été sujette à réflexion. En effet, Mandin *et al.* [126] ont préféré l'équation (2.64.).

$$R(\varepsilon,\sigma)=\underbrace{\frac{\delta_{H_2}}{\sigma_0\left(1-\varepsilon_{H_2\,cl}\right)^{1.5}}+\frac{\delta_{H_2}-h_{H_2}}{\sigma_0}}_{Catholyte}+\underbrace{\frac{\delta_{O_2}}{\sigma_0\left(1-\varepsilon_{O_2\,cl}\right)^{1.5}}+\frac{\delta_{O_2}-h_{O_2}}{\sigma_0}}_{Catholyte} \qquad (2.64.)$$

$\varepsilon_{H_2\,cl}$, $\varepsilon_{O_2\,cl}$ le taux de gaz moyen au sein de la couche limite côté cathodique et anodique et δ_{H_2}, δ_{O_2} l'épaisseur de la couche limite côté cathodique et anodique.

Cependant, la présente étude souffre du manque de données expérimentales qui ne permet pas d'avoir entièrement confiance dans le calcul des couches limites diphasiques. De plus, il n'a pas été possible de corréler les paramètres adimensionnels d'entrée au paramètres adimensionnels de sortie ($\varepsilon_{H_2\,cl}$, $\varepsilon_{O_2\,cl}$, δ_{H_2}, δ_{O_2}). La Figure 2.14 montre que l'évaluation de la résistance de l'équation (2.63.) permet une évaluation correcte (<10% de différence avec l'évaluation de l'équation (2.64.)) pour les intervalles de δ^* (0.66<δ^* <1) et ε_{avg} (autour de 0.3) qui nous intéresse.

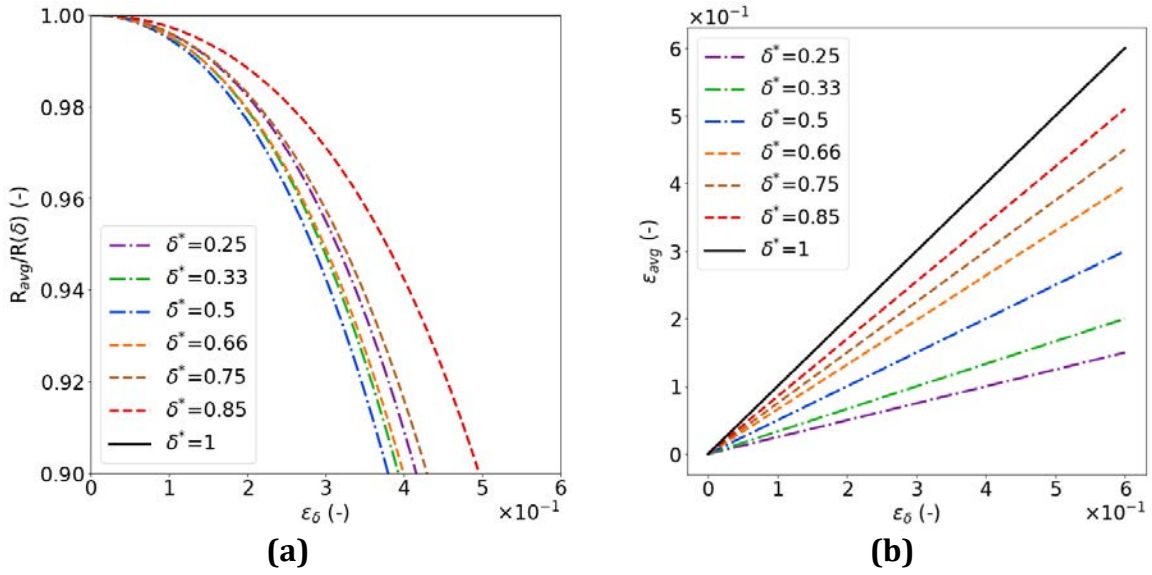


Figure 2.14: (a) Rapport de l'équation (2.63.) sur l'équation (2.64.) en fonction du taux de gaz moyen dans la couche limite diphasique (b) taux de gaz moyen dans l'électrolyte en fonction du taux de gaz moyen dans la couche limite

5.4.3.3 Critère d'optimisation

Le CAPEX représente le coût dû à l'investissement. On voit que c'est une fonction décroissante en fonction de j. Les grandeurs IC, t, M_(H_2) étant des constantes, le CAPEX minimum est donc entièrement fixé par la densité de courant j. Dans la section 2, nous avons fixé j_maxà 10000 A m-2 donc le CAPEX est minimum 0.42€ kg-1.

Tableau 2.7: Intervalles des critères d'optimisations

Critères d'optimisation	Symbole (Unité)	Valeur min	Valeur max	Equation
Coût total	F_c (€/kg)	4.6	31	(2.60.)
$CAPEX$	€/kg	0.42	15	(2.57.)
$OPEX$	€/kg	4.6	16	(2.59.)
Tension de cellule	U_{cell} (V)	1.18	4	(2.61.)

$$CAPEX = \left(\frac{2\,F\,IC_s}{t\,M_{H_2}}\right)\frac{1}{j} \tag{2.65.}$$

IC_s le coût d'investissement en € m^{-2}, F la constante de Faraday 96500 C mol^{-1}, t la durée de vie de l'électrolyseur en s, M_{H_2} la masse molaire en kg mol^{-1}, j la densité de courant en A m^{-2}.

Pour l'$OPEX$ minimum ($OPEX_{min}$), le minimum théorique est fixé par la thermodynamique. Dans notre cas, on ne pourra jamais avoir une tension de cellule en dessous de 1.18V ce qui correspond à 4.6€ kg^{-1}. Cependant, à cause des pertes dû à l'irréversibilité du phénomène d'électrolyse cette tension ne sera jamais atteignable.

$$OPEX\ \frac{U_{cell}\,F}{3600}\ EC \tag{2.66.}$$

$$F_C = CAPEX + OPEX \tag{2.67.}$$

EC le coût de l'électricité en € kWh^{-1}

$$U_{cell} = E_{rev}(T,P) + \eta_{act}(j)_{cath} + \eta_{act}(j)_{an} + R(\sigma,\varepsilon)\,j + R_{memb}j \tag{2.68.}$$

$$\eta_{act}(j) = a + b\log\left(\frac{j}{1-\theta}\right) \tag{2.69.}$$

La variable DP va être utilisée dans le reste du manuscrit pour se référer à l'ensemble des paramètres de conception (*design parameter* ou DP).

$$DP = \left\{h_{H_2}, h_{O_2},\ H_{elec}, j, p, T, Y\right\} \tag{2.70.}$$

Le problème d'optimisation combinatoire sans contrainte peut se formuler comme suit :

$$\text{Pour } F_C(DP), \text{ trouver } DP^* \in \left(\tilde{E} \subseteq E\right) \text{ tel que:}$$
$$F_c(DP^*) \leq F_c\left(\widetilde{DP}\right), \forall\, \widetilde{DP} \in \tilde{E} \qquad (2.71.)$$
$$\text{avec } g_i\left(\widetilde{DP}\right) = 0 \; et \; h_j\left(\widetilde{DP}\right) \geq 0$$

Avec DP^* l'ensemble de variable qui donne la meilleur valeur de *fitness* autrement dit le meilleur design, $\tilde{E}$ ensemble des solutions admissibles et E ensemble des solutions générales par le codage, g_i et x_i des contraintes appliquées à DP.

Ce type de problème d'optimisation classé sous la classification des problèmes NP-complets qui n'a pas encore trouvé, à ce jour, de solution algorithmique efficace.

5.5 Mise en place

5.5.1 Introduction

Il peut exister différents types d'algorithmes génétiques, mais on peut tous les résumer à un seul organigramme général. Tout d'abord, il faut définir le problème en définissant la fonction d'adaptation (*fitness function*), les paramètres de conception (*design parameter*), leur adaptation (ou coût), le nombre d'individus par génération et la génération pour l'évolution. Cette étape correspond à ce qui a été fait dans le chapitre 1. Ensuite, une population initiale d'individus (c.-à-d. de proposition de design) est générée de manière aléatoire et leur adaptation associée est calculée. Ensuite, les individus sont triés en fonction de leur adaptation (*fitness*) et des partenaires sont appariés pour donner une descendance. Certains chromosomes subissent une mutation. Enfin, on regarde si un optimum est obtenu.

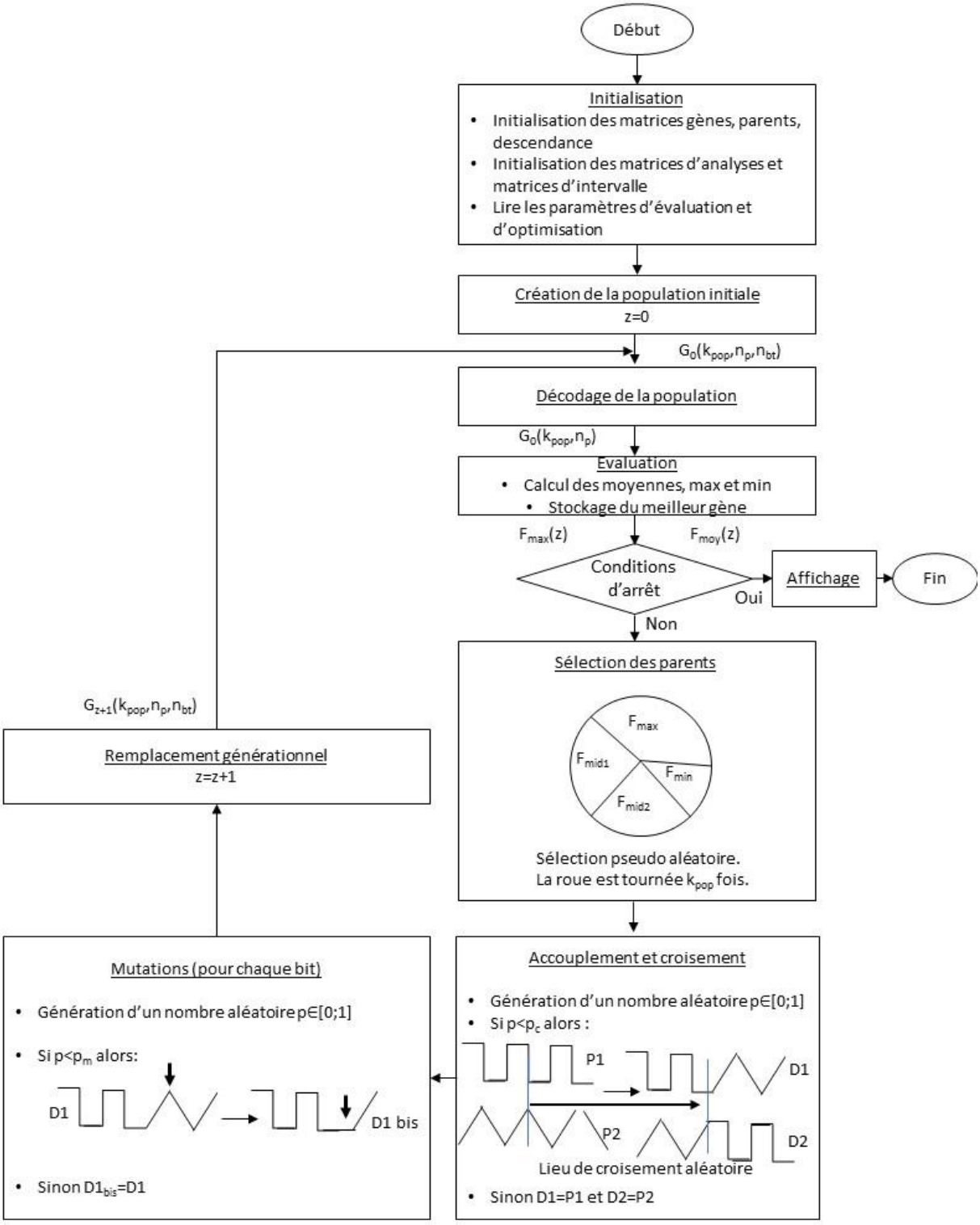


Figure 2.15: Organigramme général de l'algorithme

5.5.2 Codage

Le nombre de bit dans un gène dépend de la précision (ou quantification Q_{wtd}) voulue pour un paramètre. Pour déterminer ce nombre de bit ; les équations(2.72.) et (2.73.) sont

utilisées. Les bornes minimum et maximum ainsi que leur quantification Q_{wtd} sont résumés dans le Tableau 2.8 :

Tableau 2.8: paramètres de conception, leur intervalle et leur résolution

Design Parameter	x_{min}	x_{max}	Q_{wtd}
h_{H_2}(m)	1.5 10^{-4}	1.5 10^{-3}	1 10^{-4}
h_{O_2} (m)	-	-	-
p (bar)	1	30	1
H_{elec} (m)	5 10^{-2}	10^{-1}	5 10^{-3}
T (K)	298	358	10
j (A m^{-2})	10^3	10^4	10^2
Y (-)	0.2	0.4	2.5 10^{-2}

$$\frac{x_{max,i} - x_{min,i}}{2^{n_{b,i}} - 1} = Q_{obt_i} \tag{2.72.}$$

$$n_b \in \mathrm{N}^+ \qquad n_{b,i} \geq \left(\ln\left(\frac{x_{max,i} - x_{min,i} + Q_{wtd,i}}{Q_{wtd,i}}\right)\frac{1}{\ln(2)}\right) \tag{2.73.}$$

Finalement, le nombre total de bit n_{bt}est calculé à l'aide de l'équation (2.74.) :

$$n_{bt} = \sum_{i}^{np} n_{b,i} \tag{2.74.}$$

Le Tableau 2.9 donne le nombre de bits, la quantification voulue et celle obtenue Q_{obt} pour tous les paramètres. Le nombre total de bit est 33.

Tableau 2.9: Résultat de la détermination du nombre de bit

DP	Q_{wtd}	n_b	Q_{obt}	Exemple	Exemple codé	Exemple décodé
h_{H_2}(m)	10^{-4}	4	9 10^{-5}	3 10^{-4}	[0 0 0 1 1]	2.765 10^{-4}
h_{O_2} (m)	10^{-4}	4	9 10^{-5}	3 10^{-4}	[0 0 0 1 1]	2.765 10^{-4}
p (bar)	1	7	7. 79 10^{-1}	3	[0 0 0 0 0 1 0]	2.54
H_{elec} (m)	5 10^{-3}	4	3.33 10^{-3}	6 10^{-2}	[0 0 1 1]	5.94 10^{-2}
T (K)	10	3	7.85	3.08 10^2	[0 0 1]	3.04 10^2
j (A m^{-2})	10^2	7	7.08 10^1	2 10^3	[0 0 0 1 1 1 0]	1.98 10^3
Y (-)	2.5 10^{-2}	4	1.33 10^{-2}	0.3	[0 1 1 1]	2.87 10^{-1}

5.5.3 Evaluation

En optimisation évolutionnaire, nous avons besoin d'une fonction normalisée pour être maximisée, nous utiliserons donc une fonction inverse. Pour avoir une solution entre 0 et 1, la fonction inverse est mise à l'échelle en utilisant le minimum théorique des $CAPEX$ et des $OPEX$. Le minimum théorique de l'$OPEX$ est obtenu en négligeant l'effet diphasique. Les minimums et maximums calculés des dépenses d'investissement ($CAPEX$) et des dépenses d'exploitation ($OPEX$)sont indiqués dans le Tableau 2.10.

$$\begin{aligned} U_{cell_{min}} &= E_{rev}(T_{max}, p_{min}) + \left(\frac{h_{H2min}}{\sigma_{max}} + \frac{h_{O2min}}{\sigma_{max}}\right) j_{min} + b_{cath} \log(j_{min}) \\ &\quad + b_{an} \log(j_{min}) + R\, j_{min} \end{aligned} \tag{2.75.}$$

$$OPEX_{min} = \frac{U_{cell_{min}} F}{3600} EC$$

$$\begin{aligned} U_{cell_{max}} &= E_{rev}(T_{min}, p_{max}) + \left(\frac{h_{H2max}}{\sigma_{min}} + \frac{h_{O2max}}{\sigma_{min}}\right) j_{max} + b_{cath}\, log(j_{max}) \\ &\quad + b_{an}\, log(j_{max}) + R\, j_{max} \end{aligned} \tag{2.76.}$$

$$OPEX_{max} = \frac{U_{cell_{max}} \cdot F}{3600} \cdot EC$$

$$CAPEX_{min} = \left(\frac{2\,F \cdot IC_S}{t \cdot M_{H_2}}\right) \cdot \frac{1}{j_{max}} \tag{2.77.}$$

$$CAPEX_{max} = \left(\frac{2\,F \cdot IC_S}{t \cdot M_{H_2}}\right) \cdot \frac{1}{j_{min}} \tag{2.78.}$$

En inversant la fonction de coût, on obtient le coût de l'hydrogène le plus faible (F_c=$F_{c_{min}}$) correspondant à l'adaptation la plus élevée ($\bar{F}_{max}$=1) :

$$\bar{F} = \frac{F_{c_{min}}}{F_c} = \frac{(CAPEX_{min} + OPEX_{min})}{OPEX + CAPEX} \tag{2.79.}$$

Malheureusement, $\bar{F}(F_{c_{max}})$, correspondant aux plus haut coût (et donc la plus basse adaptation F_{min}) n'est pas 0 comme le montre le Tableau 2.10.

$$F_{min} = \frac{F_{c_{min}}}{F_{c_{max}}} = \frac{(CAPEX_{min} + OPEX_{min})}{(OPEX_{max} + CAPEX_{max})} \quad (2.80.)$$

Tableau 2.10: CAPEX et OPEX minimum et maximum et leur valeur d'adaptations associés

				$\boldsymbol{EC}$ (€ kWh^{-1})			
				0.17		0.3	
				$OPEX_{min}$	$OPEX_{max}$	$OPEX_{min}$	$OPEX_{max}$
				9.48	13.46	16.74	23.76
$\boldsymbol{IC_s}$ (€ m^{-2})	800	$CAPEX_{min}$	0.02	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.70 f=0.04	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.70 f=0.02
		$CAPEX_{max}$	0.24	$\bar{F}$=0.98 f=0.92	$\bar{F}$=0.69 f=0	$\bar{F}$=0.99 f=0.96	$\bar{F}$=0.69 f=0
	3000	$CAPEX_{min}$	0.09	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.12	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.07
		$CAPEX_{max}$	0.89	$\bar{F}$=0.92 f=0.77	$\bar{F}$=0.67 f=0	$\bar{F}$=0.95 f=0.86	$\bar{F}$=0.68 f=0
	6000	$CAPEX_{min}$	0.17	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.20	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.13
		$CAPEX_{max}$	1.78	$\bar{F}$=0.85 f=0.61	$\bar{F}$=0.63 f=0	$\bar{F}$=0.91 f=0.74	$\bar{F}$=0.66 f=0
	9000	$CAPEX_{min}$	0.27	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.27	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.18
		$CAPEX_{max}$	2.68	$\bar{F}$=0.80 f=0.50	$\bar{F}$=0.60 f=0	$\bar{F}$=0.88 f=0.65	$\bar{F}$=0.64 f=0
	14000	$CAPEX_{min}$	0.42	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.35	$\bar{F}$=1 f=1	$\bar{F}$=0.71 f=0.25
		$CAPEX_{max}$	4.17	$\bar{F}$=0.72 f=0.37	$\bar{F}$=0.56 f=0	$\bar{F}$=0.82 f=0.53	$\bar{F}$=0.61 f=0

Il est intéressant de faire une transformation linéaire pour profiter de toute la plage de 0 à 1. Avec:

$$A_0 = \frac{1}{1 - \frac{CAPEX_{min} + OPEX_{min}}{CAPEX_{max} + OPEX_{max}}} \quad (2.81.)$$

$$B_0 = -A_0 \frac{CAPEX_{min} + OPEX_{min}}{CAPEX_{max} + OPEX_{max}}$$

La valeur de ces coefficients dépend grandement des hypothèses de coût. La fonction d'adaptation adopté prend donc la forme suivante :

$$f(CAPEX, OPEX) = A_0 F + B_0$$
$$f(CAPEX, OPEX) = A_0 \frac{CAPEX_{min} + OPEX_{min}}{CAPEX + OPEX} + B_0 \quad (2.82.)$$

5.5.4 Opérateurs

5.5.4.1 Génération d'une population initiale

La première génération est créée à partir de zéro, en tirant au hasard des valeurs binaires pour tous les paramètres de chaque individu de la population. La population comprend les solutions candidates k_{pop} (individus). Les générations suivantes subiront successivement les opérateurs génétiques tout au long de l'évolution qui comprend les générations k_{gen}.

5.5.4.2 Fonction d'adaptation

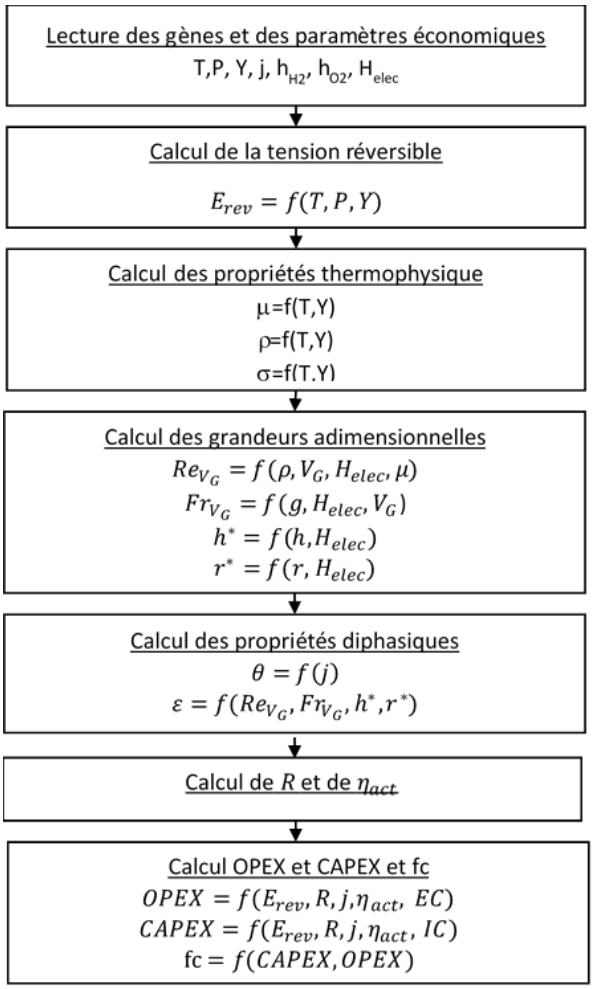


Figure 2.16: Organigramme de la fonction d'adaptation

Le formalisme mathématique de la fonction d'adaptation dans la section 5.5.3.

5.5.4.3 Sélection des partenaires

La sélection se fait via une sélection pseudo aléatoire appelée méthode « roulette russe »[98]. Chaque candidat reçoit une portion d'une roue imaginaire proportionnellement à sa forme physique (donc, plus la forme physique est grande, plus la portion est grande). La roue est tournée k_{pop} fois (k_{pop} étant le nombre total de solutions candidates dans la population). Les candidats sélectionnés sont appariés pour être accouplés. Chaque couple sera le parent qui produira une progéniture pour la prochaine génération

5.5.4.4 Appariement et Croisement

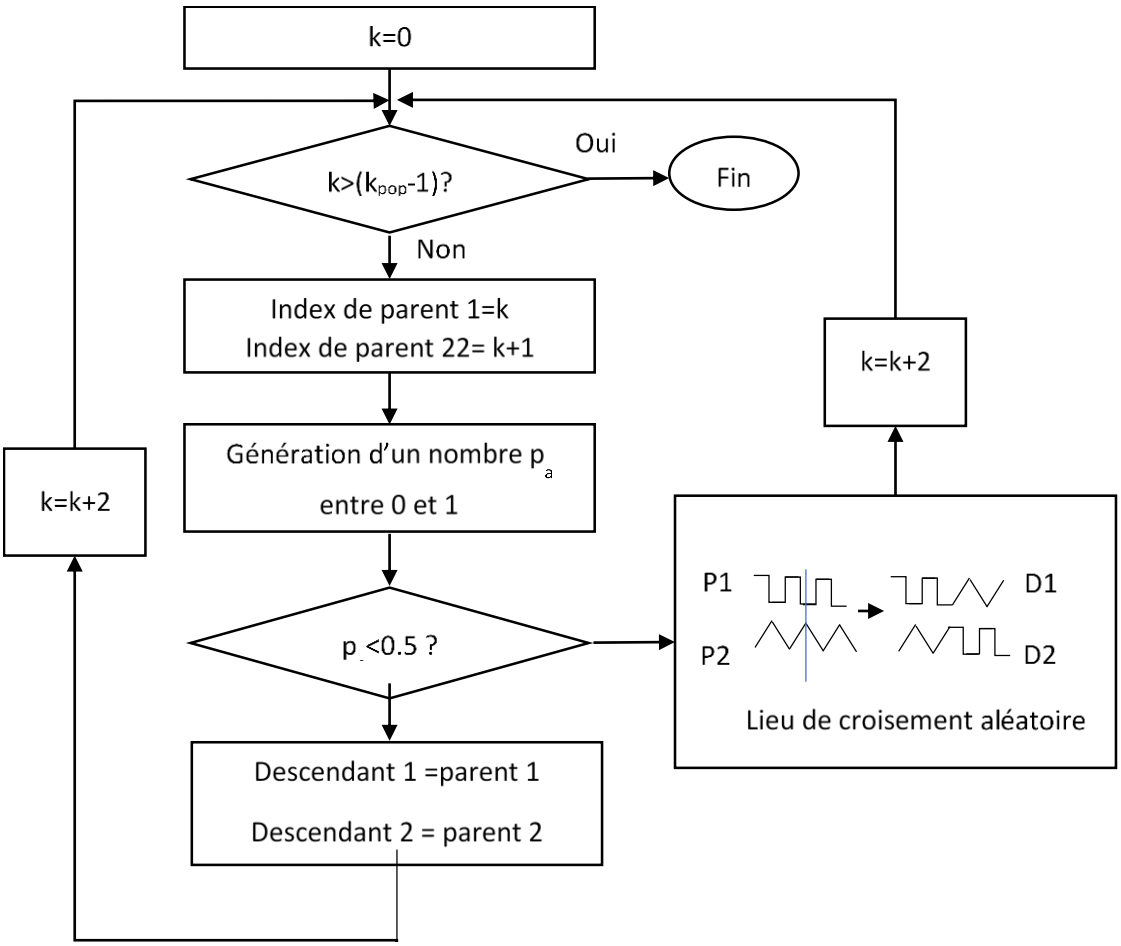


Figure 2.17: Organigramme de l'opérateur d'accouplement et croisement

Après la sélection, un deuxième opérateur qui imite la méiose des cellules biologiques est utilisé : le crossing-over. Cet opérateur est utilisé pour combiner le matériel génétique des parents dans le chromosome (génotype). Un croisement est effectué avec une probabilité d'occurrence de p_c. Un point de croisement (locus) est choisi

au hasard dans le chromosome. Avant ce point, le chromosome, le chromosome est inchangé et au-delà, la séquence chromosomique est échangée entre les parents. Cela produit deux descendants qui seront de nouveaux candidats pour la prochaine génération.

5.5.4.5 Mutation

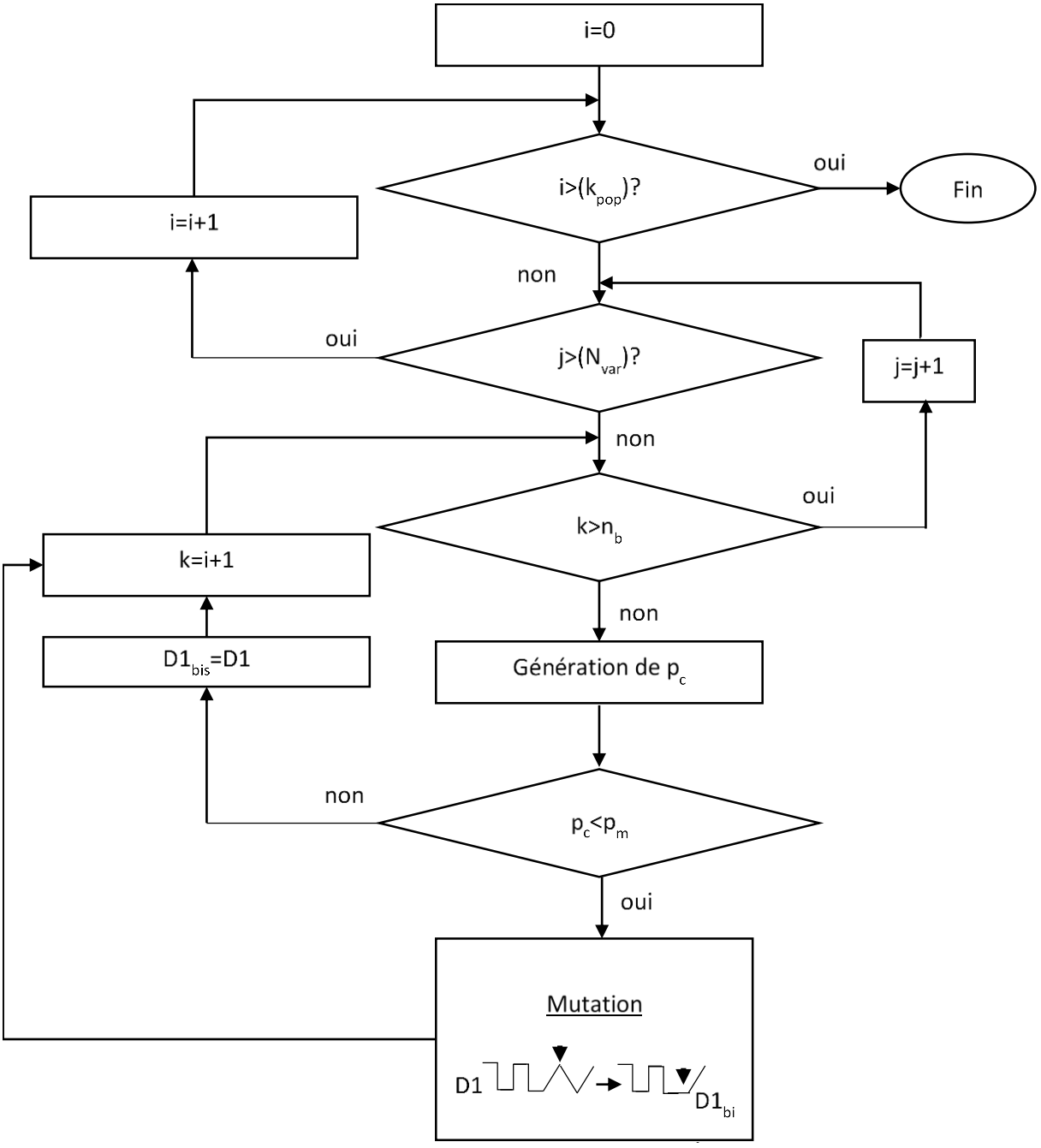


Figure 2.18: Organigramme de l'opérateur de mutation

La mutation en biologie est le phénomène qui décrit le changement spontané d'une base d'acide aminé (élément qui constitue les brins d'ADN de tous les êtres vivants et qui code les protéines par exemple) ACGT en une autre. Dans la nature, ces mutations peuvent être déclenchées par des agressions extérieures (radiations) ou des erreurs de recopie de l'ADN. Dans l'Algorithme Génétique Simple, la mutation est un opérateur qui transforme un bit de 0 à 1 ou de 1 à 0. Un nombre aléatoire entre 0 et 1 est généré pour chaque bit de chaque gène (variable) si ce nombre est inférieur à la probabilité de mutation alors la mutation se produit.

5.5.4.6 Remplacement générationnel

Les enfants obtenus de parents par sélection, croisement et mutation remplacent totalement la génération précédente. Une place spécifique est réservée au meilleur individu (dans toutes les générations précédentes). Cela nécessite de scarifier les premiers enfants nouveau-nés ou d'avoir une taille de population impaire k_{pop}.

5.5.4.7 Conditions d'arrêt

Plusieurs conditions d'arrêt peuvent être choisies :

- Si la population converge vers le même génotype
- Si le nombre de génération est atteint
- Si la fitness voulue est atteinte

Dans notre algorithme, le nombre de génération sera choisi comme condition d'arrêt.

5.5.5 Paramètres d'évolution

Afin de s'assurer de trouver la solution optimale, il faut choisir des paramètres d'évolution pour l'algorithme génétique :

- k_{gen} le nombre de génération dans l'évolution artificielle
- k_{pop} le nombre d'individus par génération
- p_m la probabilité de mutation
- p_c la probabilité de crossing-over

Le choix de k_{gen} et k_{pop} est contraint d'abord par le temps alloué à une optimisation puis par le respect de la contrainte d'infinitésimalité. En effet, l'avantage de l'algorithme génétique est qu'il n'évalue qu'une partie de la population possible. k_{gen} et k_{pop} doivent satisfaire un certain ratio. Leurs valeurs respectives seront déterminées grâce à des lois

heuristiques. Pour maintenir l'intérêt de l'algorithme génétique, il faut que la condition suivante soit satisfaite :

$$\frac{k_{gen}k_{pop}}{\Omega(E)} \ll 1 \qquad (2.83.)$$

$$card(E) = 2^{n_{bt}} = 8.59\ 10^9$$

Avec $card(E)$ le nombre total possible d'individus.

Selon Chocron[98], p_{mut} doit être choisi de telle manière que statistiquement un bit mute par générations tout en ayant une proportion moyenne d'individus mutants par génération égale à 50%. Par ce réglage, on cherche à ce que la mutation ait le même impact que le croisement.

$$E(nbmp) = k_{gen}E(nbmi) = k_{gen}\sum_{1}^{i=n_p} n_{b_i} = \frac{k_{gen}}{2} \qquad (2.84.)$$

$$p_m = \frac{1}{2\ \sum_1^{i=n_p} n_{b_i}} = \frac{1}{66} = 0.015 = 1.5\% \qquad (2.85.)$$

Avec $E(nbmp)$ et $E(nbmi)$ l'espérance mathématique qu'une mutation touche l'ensemble de la population et un seul individu.

Afin que cette mutation puisse toucher tout le génome alors le nombre de génération doit être minimum de :

$$k_{gen\ min} = 2\ n_{bt} = 2\ \times 33 = 66 \qquad (2.86.)$$

6 Conclusion

Ainsi pour modéliser les phénomènes diphasiques au sein de l'électrolyse de l'eau, il a été choisi d'utiliser un modèle eulérien à deux fluides. Ce modèle permettra de fournir des données numériques pour alimenter l'apprentissage du réseau de neurones artificiels. Cependant, ce modèle doit être validé grâce à la confrontation à l'expérimentale. Cette démarche de validation sera détaillée dans le chapitre suivant.

En ce qui concerne le réseau de neurone, le type de neurone, le choix de l'architecture, l'algorithme d'apprentissage et l'algorithme de rappes seront explicités dans le Chapitre 4. Après la mise en place du réseau, la phase d'apprentissage sera détaillée et les résultats que donnent le réseau seront analysés.

L'algorithme génétique a été introduit. Il sera ensuite validé à l'aide d'un modèle simplifié dont l'on connait le meilleur design. Le but sera ensuite de trouver les paramètres d'évolution optimales.

Chapitre 3 : Validation expérimentale et numérique

1 Introduction

Nous avons déterminé que le meilleur modèle pour notre cas est le modèle Euler-Euler « Two-Fluid ». Un modèle ne peut être considéré comme réellement prédictif que s'il a été comparé à des données expérimentales. Ainsi avant d'exploiter le modèle dans le but d'optimiser le procédé d'électrolyse alcaline de l'eau, il faut d'abord le confronter à l'expérience. Pour la configuration gaz-lift, le modèle va être confronté aux données expérimentales obtenues par Boissonneau *et al.* [92]. Comme nous le verrons, les modèles de base codés par Fluent ne permettent pas de reproduire la distribution de vitesse mesurée par Boissonneau *et al.* [92]. La force de dispersion des bulles introduite dans le chapitre précédent va être utilisée comme le terme de fittage.

Ce chapitre aura pour but de valider l'algorithme génétique introduit dans le chapitre précédent. Une fonction de coût simplifié dont l'optimum est connu sera utilisée. Le chapitre 2 a introduit des paramètres d'évolution (k_{gen}, k_{pop}, p_m). Ces paramètres peuvent être ajustés afin de diminuer le temps d'optimisation tout en gardant une efficacité dans la détermination du minimum globale. Un premier jeu de paramètre d'évolution sera donc testé.

Ainsi, ce chapitre commence par la présentation de la démarche de validation dans la configuration gaz lift. Les différentes distributions (vitesse, taux de gaz et vitesses relatives) seront données. Les limites du modèle seront mises en exergue. Ensuite, l'algorithme génétique sera validé et les paramètres d'évolution optimum seront déterminés.

2 Validation du modèle numérique

2.1 Présentation du modèle et de la démarche de validation

Boissonneau *et al.* [92] ont réalisé des mesures de distributions de vitesse, distribution de taille de bulles lors d'une électrolyse de l'eau aqueuse dans une cellule d'électrolyse de petite taille. Dans cette partie, la géométrie et le maillage employé pour modéliser cette expérience seront détaillés. Ensuite, la pertinence de la prise en compte de la force de dispersion de bulle sera discutée notamment dans le cadre de la simulation de l'épaississement de la couche limite diphasique. Puis, les équations, les conditions limites et les hypothèses employées seront détaillées. Par la suite, la procédure numérique sera présentée. Enfin, les résultats seront à leur tour présentés.

2.1.1 Géométrie et maillage

Le dispositif expérimental de Boissonneau *et al.* [92] est composé d'un canal avec une hauteur de 120 mm, une distance interélectrode de 3 mm et une profondeur de 30 mm. Ce canal est immergé entièrement dans l'électrolyte. Les électrodes de 40 mm sont placées à égales distances (40 mm) du haut et du bas du canal.

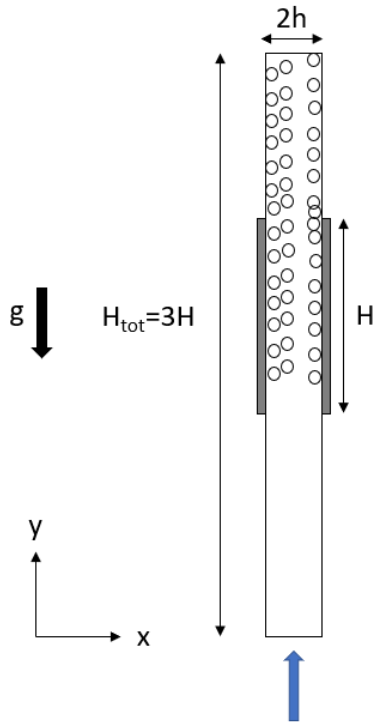
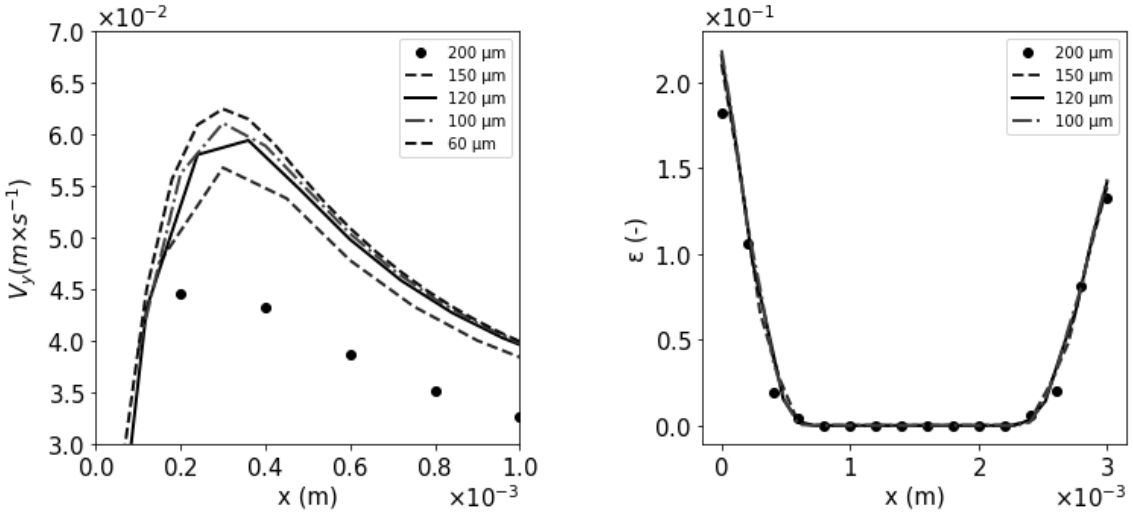


Figure 3.1: Géométrie du problème. h est la demi-épaisseur de l'électrolyte, H_{elec} est la longueur de l'électrode, H_{Tot} est la longueur totale du domaine. La flèche bleue symbolise le pompage de l'électrolyte induit par le dégagement de gaz électrogénéré.

Cette géométrie est présentée dans la Figure 3.1. Comme vu dans le Chapitre 2, une étude sensibilité au maillage doit être exécutée afin d'obtenir une solution qui ne dépend pas du maillage. La Figure 3.2 montre le résultat de cette étude. On peut observer qu'une solution indépendante du maillage à partir d'un maillage structuré de 60 µm. En effet, la différence maximale entre la solution à 100 µm et 60 µm est de 2.2%.



$y = 75mm$ **(a)** $y = 75mm$ **(b)**

Figure 3.2: Résultat de l'étude de l'effet du maillage sur la vitesse ascendante du liquide (a) et du taux de gaz (b) à 75mm

2.1.2 Le problème de la dispersion des bulles

Lee *et al.* [68], Bongenaar *et al.* [125], Abdelouhaed *et al.* [94] et Hreiz *et al.* [102] ont visualisé et mesurée la distribution du taux de bulle dans l'électrolyte respectivement dans une cellule configurée en convection forcée et VPERGE configuration. Ils ont tous reporté une propagation des bulles dans l'électrolyte. Boissonneau *et al.* [92] ont défini trois régions (Figure 3.3). Le pic de concentration des bulles est dans la région d'adhérence. Comme vu dans le Chapitre 1, les forces d'écoulements et de flottabilité deviennent plus importantes que la force surfacique et donc les bulles décollent et par collision, elles se diffusent dans la région de diffusion. Certaines grosses bulles peuvent arriver jusque dans la région « bulk » par collision.

Du point de vue de la simulation, Hreiz *et al.* [102] ont modélisé une cellule VPERGE en utilisant un modèle Euler-Lagrange. D'après eux, seule la force de e est nécessaire pour modéliser cette dispersion. Néanmoins, la solution obtenue n'était pas indépendante au maillage. Abdelouahed *et al.* [94] ont utilisé un coefficient de portance négatif pour simuler

la dispersion des bulles. Ici, le problème est que la diffusion est majoritairement due à la diffusion numérique [6]. Le maillage employé est dit « grossier » et dans notre cellule ce maillage grossier ne satisfait pas la condition d'indépendance à la taille du maillage. D'après Abdelouhaed [59], on voit aussi que ce modèle ne permet pas de retrouver la distribution de taux de gaz quantitative.

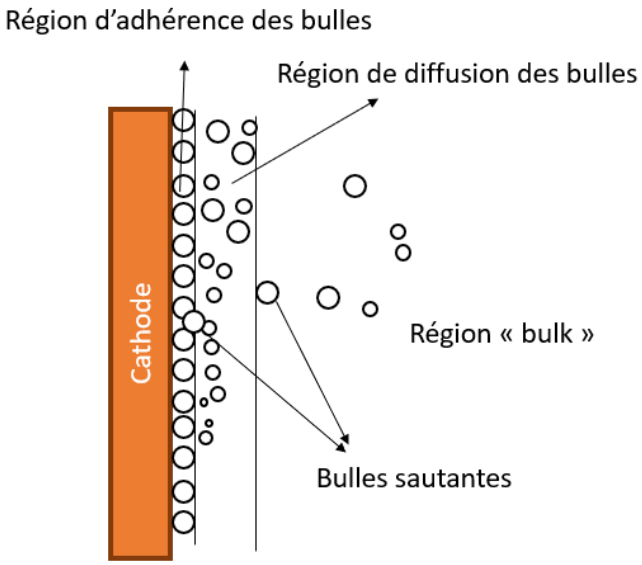


Figure 3.3: Description qualitatives des régions diphasiques

Un autre modèle Euler-Euler a été développé par Mat [8]. Ce dernier permet de reproduire les données expérimentales. Cependant, les résultats obtenus semblent inusuels. En effet, il a calculé et mesuré que le taux de gaz et l'épaisseur de la couche limite croit lorsque le débit d'électrolyte augmente. Ces résultats, retrouvés par d'autres auteurs tels que El-Askary *et al.* [108], sont en contradictions avec les résultats expérimentaux de Lee *et al.* [68] et Bongenaar *et al.* [125]. Lee *et al.* [68] a observé que l'augmentation du débit diminuait l'épaisseur de la couche limite diphasique. Ces résultats ont été retrouvés numériquement par Schillings *et al.*[96]. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, plus le taux de gaz est élevé au sein de l'électrolyte plus la résistance de l'électrolyte est élevée. Bongenaar *et al.* [125] ont mesuré que l'augmentation du débit d'électrolyte diminuait la résistance de l'électrolyte jusqu'à atteindre un palier.

Schillings *et al.* [96] et Wedin *et al.* [91] ont utilisé un modèle de mélange développé par Ishii qui parvient à produire des résultats très proches de ceux obtenus par Boissonneau *et al.* [125]. Dans leur modèle, le terme de fermeture contient l'équivalent de la force de trainée, la force de portance de Saffman et trois termes simulant les

interactions bulles-bulles. Ainsi, dans cette étude, il a été décidé d'inclure une force qui simule un phénomène de diffusion des bulles. À l'image du transfert d'espèce, les bulles ont tendance à se déplacer d'une zone riche en bulle à une zone pauvre en bulle. Ce phénomène a été observé par Ham *et al.* [12]. Cette nouvelle force est présentée dans l'équation (3.1.), elle prend la forme de celle utilisée par Marfaing *et al.* [13] et Davidson *et al.* [115] à la notable différence que dans ces études l'équation (3.1.) était multiplié par le coefficient de trainé. Le gradient de taux de gaz est utilisé pour traduire la nature diffusive du phénomène.

$$\vec{F}_{BD} = -\underbrace{\varepsilon_G \rho_L \frac{K_G}{d_b} |U_r| \vec{\nabla} \varepsilon_G}_{\boldsymbol{Bubble\ dispersion\ force}} \tag{3.1.}$$

$$|U_r| = \sqrt{\left(V_{G_x} - V_{L_x}\right)^2 + \left(V_{G_y} - V_{L_y}\right)^2} \tag{3.2.}$$

ε_g est le taux de gaz, ρ_{liq} est la masse volumique en kg m^{-3}, d_b est le diamètre de bulle en m, U_r est vitesse relative en m s^{-1}

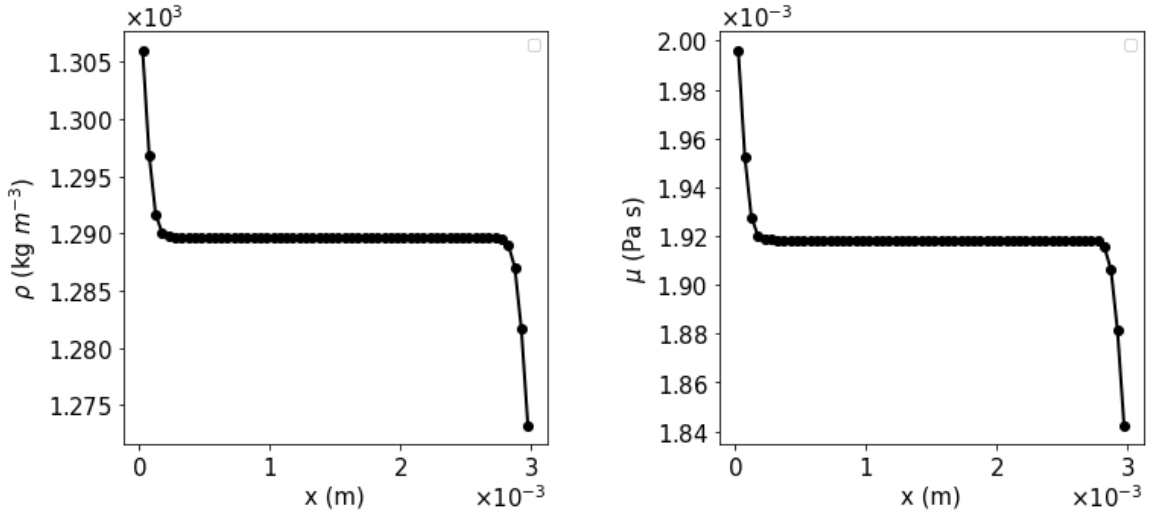
2.1.3 L'influence du transfert d'espèce

Afin de savoir s'il était nécessaire de prendre en compte le transfert d'ion et de contre-ion, des calculs ont été menés. D'après la corrélation du Jansen *et al.*[129], il est possible de déterminer le coefficient de transfert de masse et donc la différence de concentration à l'électrode.

$$Sh_{H_{elec}} = \frac{k_d H_{elec}}{D} = 0.664 Re_{H_{elec}}^{1/2} Sc^{1/3} \tag{3.3.}$$

Pour une densité de courant de 1000 A m^{-2} (qui équivaut à la moyenne des densités de courant étudiées dans ce chapitre), le débit induit par le dégagement gazeux dans une cellule de hauteur 40 mm et d'épaisseur 3 mm résulte sur une vitesse moyenne de 8 10^{-2} m s^{-1}. La différence de concentration dans un électrolyte à 25°C et 0.3 KOH est d'environ 230 mol m^{-3}. Cette différence de concentration a été imposée aux deux électrodes. Comme le montre la Figure 3.4, cette différence de concentration induit une différence de masse volumique de 8 kg m^{-3} à y =75 mm et une différence de viscosité dynamique de 0.08 mPa s.

j= 1000 A m^{-2} d_b =58 µm ΔC =230 mol m^{-3}

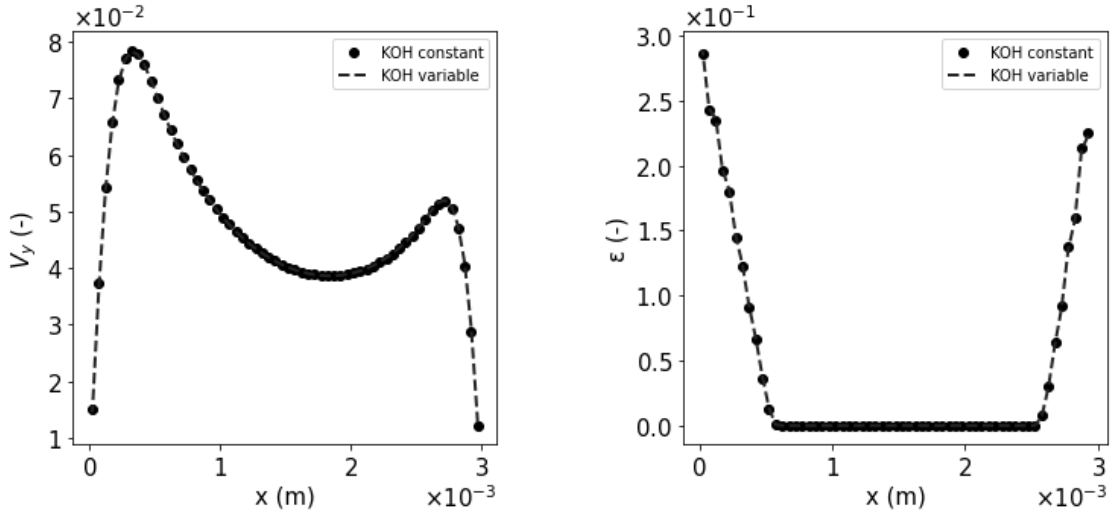


y = 75 mm **(a)** y = 75 mm **(b)**

Figure 3.4: Gradient de densité (a) et de viscosité (b) induit par une différence de concentration de KOH de 230 mol m^{-3}

Les résultats de la simulation ont été comparés aux résultats de d'une simulation avec un KOH constant. Les différents résultats sont présentés dans la Figure 3.4. Il n'est pas possible d'observer de différence remarquable. Ainsi, il est raisonnable de négliger l'impact du transfert d'ion sur l'écoulement.

j= 1000 A m^{-2} d_b =58 µm ΔC =230 mol m^{-3}



y = 75 mm **(a)** y = 75 mm **(b)**

Figure 3.5: Distribution de vitesse ascendante du liquide(a) et du taux de gaz (b) avec (point) ou sans (ligne en pointillée) une différence de concentration de 230 mol m^{-3} aux électrodes à y=75mm

2.1.4 Modèle et hypothèses

2.1.4.1 Hypothèses

Les hypothèses suivantes ont été faites :

- L'écoulement est isotherme, newtonien, visqueux et incompressible ;
- En raison de l'intense transfert de chaleur induit par les bulles et des relativement faibles apports de chaleur, l'écoulement est considéré comme isotherme ;
- En parallèle, des calculs ont été faits pour déterminer l'influence de la concentration des ions et les contre-ions. Ces calculs ont montré que l'écoulement peut être considéré comme extrêmement bien mélangé. Cette hypothèse suit les recommandations de Abdelouahed *et al.* [94] et Schillings *et al.* [96] ;
- Oxygène, Hydrogène et l'électrolyte sont considérées comme des trois médiums continus ;
- Le nombre de Reynolds calculé à partir des données de Boissonneau et al. [92] étant inférieur à 2500 (240 à 480), l'écoulement est considéré laminaire ;
- L'effet de la tension de surface est négligé
- Nagai *et al.* [11] ont observé une dépendance du diamètre à la densité de courant. Boissonneau *et al.* [92] ont observé une autre sensibilité. En effet, une dépendance à la hauteur a été observée. Le diamètre de la bulle augmente avec la hauteur et la densité de courant. Dans la présente étude comme dans d'autres études [11], le diamètre de bulle est considéré comme constant pour une densité de courant donnée. Bien que cette hypothèse soit assez éloignée de la réalité, de bons résultats peuvent être obtenus. De plus, il n'existe que très peu de travaux sur la distribution du diamètre de bulle au sein d'un panache.
- La distribution de la densité de courant n'affecte pas la distribution de la vitesse [7], [17]. La densité de courant est donc considérée comme uniforme.

Grâce à ces hypothèses, on obtient le jeu d'équation suivant :

$$\frac{\partial \varepsilon_k \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_k \rho_k \, \vec{V}_k\right) = S_G \qquad (3.4.)$$

ε est la fraction de gaz et de liquide, l'indice k peut être soit G (O_2, H_2) ou L, ρ est la masse volumique en kg m^{-3}, V est la vitesse en m s^{-1}, S_G est le terme source en kg m^{-3} s^{-1}

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_k \rho_k \, \vec{V}_k\right) + \vec{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_k \rho_k \, \vec{V}_k \vec{V}_k\right) = -\varepsilon_k \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_k \bar{\bar{\tau}}) + \varepsilon_k \rho \vec{g} + \vec{F}_k \qquad (3.5.)$$

p est la pression en Pa, $\bar{\bar{\tau}}$ est le tenseur de contrainte en Pa, g accélération gravitationnelle en m s^{-2}, $\vec{F}_k$ est le terme de couplage entre les phases N m^{-3}

Avec le tenseur de contrainte qui s'écrit :

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu_k \left[\left(\bar{\bar{\nabla}} \vec{V}_k + \bar{\bar{\nabla}} \vec{V}_k{}^T \right) - \frac{2}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{V}_k I \right] \quad (3.6.)$$

Avec μ_k la viscosité dynamique en Pa s de la phase k et I la matrice unité.

Le terme de coupage s'écrit quant à lui comme suit :

$$\vec{F}_k = \vec{F}_D + \vec{F}_L + \vec{F}_{BD} \quad (3.7.)$$

$$\vec{F}_k = \underbrace{-\frac{3}{4} \varepsilon_G \rho_L \frac{C_D}{d_b} |U_r| U_r}_{\textbf{Force de trainée}} - \underbrace{\varepsilon_G \rho_L C_L |U_r| rot(\vec{V}_l)}_{\textbf{Force de portance}} - \underbrace{\varepsilon_G \rho_L \frac{K_G}{d_b} |U_r| \vec{\nabla} \varepsilon_g}_{\textbf{Force de dispersion de bulle}} \quad (3.8.)$$

d_b est le diamètre de la bulle en m, U_r est la vitesse relative en m s^{-1}, C_D et C_L sont respectivement la coefficient de traînée et de lift, K_G est le coefficient de dispersion de bulle en m^2 s^{-1}.

Les coefficients de trainée et de portance sont calculés grâce à respectivement aux modèles Schiller-Neuman et Saffman Mei. Pour le dernier terme, le paramètre K_G sert de paramètre de fittage.

2.1.4.2 Conditions limites

L'électrolyte support de l'électrolyse de Boissonneau *et al.* [92] est le Na_2SO_4 concentré à 50 g L^{-1}. Les demi-équations de l'électrolyse aqueuse sont :

$$H_2O_{(liq)} \rightarrow 2H^+{}_{(aq)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e^- \quad (3.9.)$$

$$2H_2O_{(liq)} + 2e^- \rightarrow 2OH^-{}_{(aq)} + H_{2(g)} \quad (3.10.)$$

Dans le Chapitre 1, il a été conclu que le meilleur sel support était du KOH à 0.3 ou du NaOH à 0.2. Cependant, il n'existe pas de mesures expérimentales en laminaire dans ces conditions. Une fois validé dans les conditions de Boissonneau *et al.* [92] , le modèle pourra par la suite prédire les grandeurs voulues dans les conditions souhaitées.

Dans les modèles « Two-Fluid », la plupart des auteurs [55], [91], [94]–[96], [130] modélisent l'injection de gaz via une condition limites de vitesse et de taux de gaz. La valeur du taux de gaz est fixée arbitrairement. D'après Alexiadis *et al.* [16]-[17], cette

valeur n'influe pas sur l'écoulement. Des calculs ont été menés en utilisant cette technique, mais des résultats incohérents ont été observés. Ainsi, la méthode utilisée par Charton *et al.* [131]a été préférée. Cette méthode consiste à simuler l'injection de gaz via un terme source de masse (implémenté dans l'équation de continuité) localisé dans les cellules adjacentes à l'électrode. Le terme source s'écrit comme suit:

$$S_{G\,H2} = \frac{j}{F \times 2 \times \Delta x} M_{H_2} \quad x < \Delta x \qquad H < y < 2H$$
$$S_{G\,O2} = \frac{j}{F \times 4 \times \Delta x} M_{O_2} \quad x > 2h - \Delta x \quad H < y < 2H \qquad (3.11.)$$

Δx est l'épaisseur de la cellule adjacente à l'électrode en m.

Pour la condition limite du bas et du haut de la cellule, une condition limite de pression d'entrée (P_{Tot}=0) et de pression de sortie (P =0) sont utilisées. Pour tous les autres murs, la vitesse est fixée à 0 m s^{-1}. Toutes les conditions limites sont résumés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1: Conditions limites du problème

Position		**Conditions limites**
$x = 0$	pour $0 < y < 3\,H_{elec}$	$\overrightarrow{V_l} = \overrightarrow{V_{H2}} = 0$
$x = 2h$	pour $0 < y < 3\,H_{elec}$	$\overrightarrow{V_l} = \overrightarrow{V_{O2}} = 0$
$y = 0$	pour $0 < x < 2h$	$P_{Tot} = 0$
$y = 3\,H_{elec}$	pour $0 < x < 2h$	$P = 0$

2.2 Procédure numérique et paramètres d'entrée

La convergence est considérée atteinte lorsque les résidus atteignent une valeur stable et quand les taux de gaz moyens, vitesses moyennes et le taux de gaz à trois points des deux électrodes atteignent aussi une valeur stable et que leur convergence atteint 10^{-3}. Afin d'atteindre ces conditions de convergence, l'écoulement est initialisé avec une convection forcée en imposant une pression en bas de la cellule. Après que ce premier calcul atteint la convergence, la solution obtenue est utilisée pour initialiser le calcul de convection naturelle. Le Tableau 3.2 donne les paramètres d'entrée pour la démarche de validation. Les paramètres thermophysiques ont été obtenus via le travail d'Isono *et al.* [132]. La taille de bulle est considérée constante dans tout le domaine. Schillings *et al.* [96] a utilisé une taille de bulle qui croit avec la hauteur. Les corrélations utilisées par Schillings *et al.* [96] ont été moyennées pour obtenir un diamètre de bulle constant pour

chaque cas. Le terme K_G est utilisé pour fitter les données expérimentales de Boissonneau *et al.*[92].

Tableau 3.2: Paramètres d'entrée pour le problème de Boissonneau et al. [92]

Nom	Valeur
Paramètres géométriques	
H_{elec} (mm)	40
L (mm)	30
h (mm)	1.5
H_{tot} (mm)	120
Paramètres thermophysiques	
ρ_L (kg m^{-3})	1040
ρ_{O_2} (kg m^{-3})	0.08
ρ_{H_2} (kg m^{-3})	1.3
ν_L (m^2 s^{-1})	9.97 10^{-7}
Paramètre diphasique	
d_b(µm)	pour 500 A m^{-2} d_b=50µm pour 1000 A m^{-2} d_b=58µm pour2000 A m^{-2} d_b=78µm

Une étude de sensibilité de la vitesse à ce paramètre a été réalisée pour choisir la valeur optimale. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 3.3. On peut observer que la valeur du paramètre K_G est toujours plus grande du côté oxygène. On peut donc s'attendre à une plus couche limite diphasique plus épaisse du côté oxygène.

Tableau 3.3: Valeurs de K_G pour les trois expériences de Boissonneau et al. [92]

500 A m^{-2}	**1000 A m^{-2}**	**2000 A m^{-2}**
$\frac{K_{H_2}}{d_b} = 10.5$	$\frac{K_{H_2}}{d_b} = 9$	$\frac{K_{H_2}}{d_b} = 5$
$\frac{K_{O_2}}{d_b} = 5$	$\frac{K_{O_2}}{d_b} = 4$	$\frac{K_{O_2}}{d_b} = 2.5$

Afin d'utiliser ce modèle pour l'optimisation, le paramètre K_G a été adimensionné via le théorème de Vaschy-Buckhingam et corrélé aux paramètres présentés dans le Chapitre 1.

$$\frac{K_G}{V_G\, H} = -1.06\, {Re_G}^{-11.48} - 1.47\, {r^*}^{3.78} + 0.00034\, {Fr_G}^{0.70} + 0.35 \qquad (3.12.)$$

2.3 Résultats

Les données expérimentales de Boissonneau *et al.* [92] sont des mesures de distribution de vitesse dans l'électrolyte à trois positions : 5 mm avant l'électrodes, à mi-hauteur dans la cellule et 5 mm avant la fin des électrodes. Ces données vont être confrontées aux modèles puis les autres scalaires du modèle vont être présentés. Il est important de noter que les mesures de Boissonneau *et al.* [92] sont sujettes à critique. En effet, si le débit massique d'électrolyte est calculé à l'entrée et à la sortie, on peut remarquer qu'il existe une différence de 20 %. Les modèles auront donc pour but de décrire qualitativement les phénomènes dans l'électrolyte et non pas avoir des valeurs exactes.

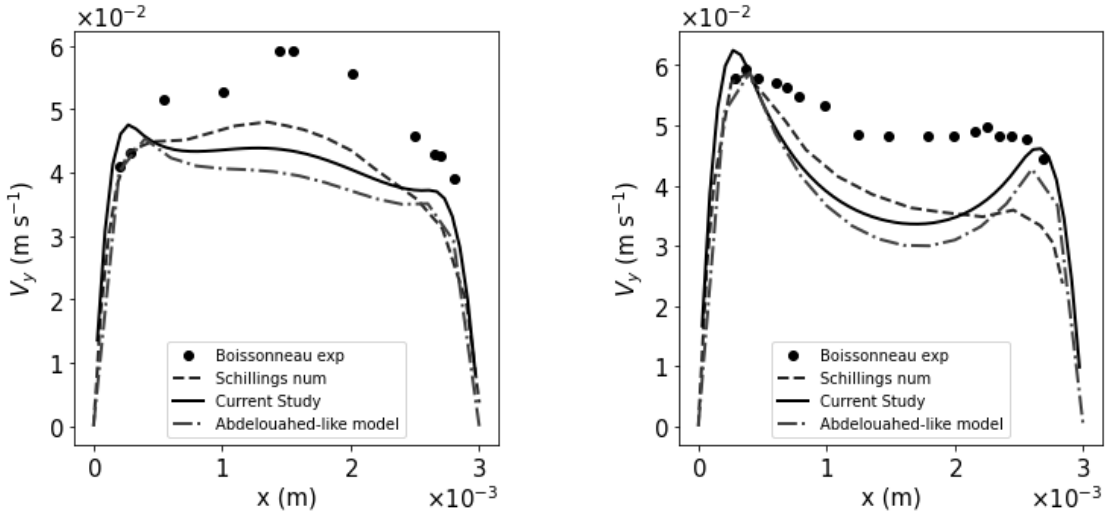
2.3.1 Distribution de la vitesse

Les résultats de distribution de vitesse sont présentés dans les Figure 3.6 (a-b) à Figure 3.8 (a-b). À l'entrée de la cellule, une distribution de vitesse de Poiseuille est observée. Les Figure 3.6 (a), Figure 3.7 (a) et Figure 3.8 (a) montrent que l'injection de bulle aplatit la distribution de vitesse puis les Figure 3.6 (b), Figure 3.7 (b) et Figure 3.8 (b) montrent que l'injection que cet aplatissement se transforme en l'apparition de deux pics de vitesse. Le pic de vitesse côté hydrogène est plus important que celui observé côté oxygène. Cela s'explique facilement par le fait qu'il y a deux fois plus de débit de gaz volumique est injecté côté hydrogène par rapport au côté oxygène. Expérimentalement, le pic côté oxygène est moins prononcé que sur les résultats des modèles. Au contraire, on observe un pic hydrogène puis un plateau jusqu'au côté oxygène. Ce résultat expérimental est attribué à une turbulence induite par les bulles [1].

Ces figures permettent aussi la comparaison des différents modèles entre eux et des modèles avec l'expérience. Pour rappel, le modèle « Abdelouahed-like » est un modèle qui utilise comme terme de fittage le coefficient de portance C_L et un maillage grossier. Les différentes corrélations servant à calculer ce coefficient prédisent un coefficient positif ce qui induit un rétrécissement de la couche limite. Ainsi, dans le modèle « Abdelouahed-like », ce coefficient est forcément négatif. Une étude de sensibilité a été faite pour trouver le meilleur coefficient. Les Figure 3.6 (a-b) montrent que ce modèle permet de reproduire le comportement de la distribution de vitesse. On pourrait donc en conclure qu'à basse densité de courant, le comportement de la distribution de vitesse est contrôlé par le cisaillement. Cependant, il est difficile de faire confiance à ce modèle sachant que la dépendance au maillage n'est pas atteinte. La distribution obtenue peut être simplement

due à de la diffusion numérique. Le modèle de Schillings décrit bien qualitativement la distribution de vitesse en globale. Le modèle de cette étude se rapproche du modèle de Schillings sans l'améliorer. Le point faible de ce modèle est la description du plateau du côté anodique.

j= 500 A m^{-2} d_b =50 µm

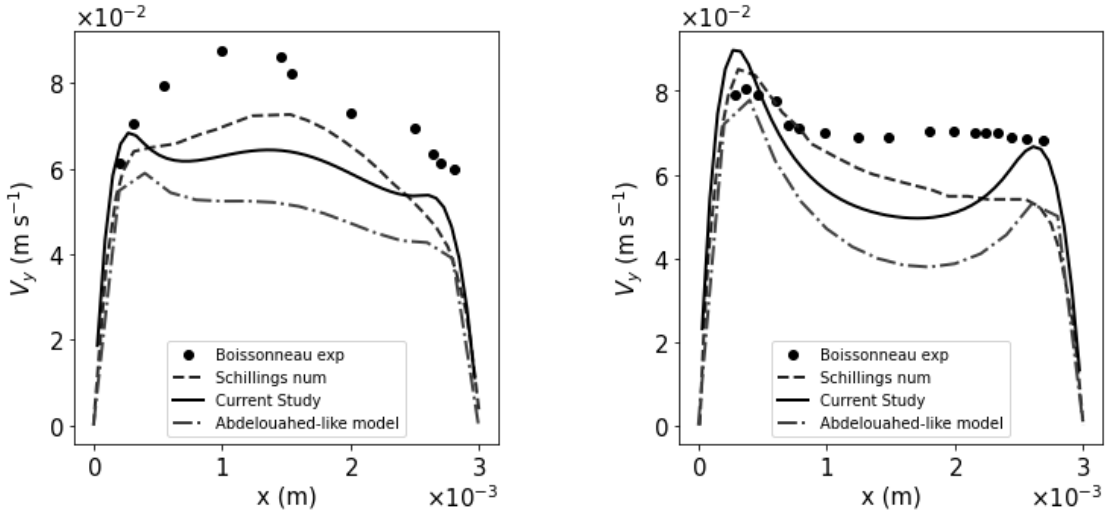


y = 60 mm **(a)** y = 75 mm **(b)**

Figure 3.6: Vitesse du liquide pour différents modèles à j=500 A m^{-2} (a) à 60mm et (b) y=75mm. Les points en pointillés représentent les données de Boissonneau et al.[92]. Les lignes grise en pointillés représente les résultats de la simulation du modèle de Schillings et al.[96]. Les lignes en pointillés et en tirets représente les résultats obtenus en utilisant le modèle de Abdelouahed et al.[94] La ligne noire pleine est le résultat du modèle de notre étude.

L'analyse des Figure 3.6 à Figure 3.8 montre qu'un accroissement de la densité de courant induit un pompage d'électrolyte plus important. Ceci s'explique car l'augmentation de la densité de courant provoque une augmentation du débit de gaz injecté donc de l'augmentation des forces de flottabilité. La totalité de l'augmentation du débit d'électrolyte pompé ne peut pas être attribué uniquement à l'augmentation de la densité de courant. En effet, la taille de bulle changeait en fonction de la densité de courant. Nous étudierons plus en profondeur l'influence de ces deux paramètres dans le chapitre suivants.

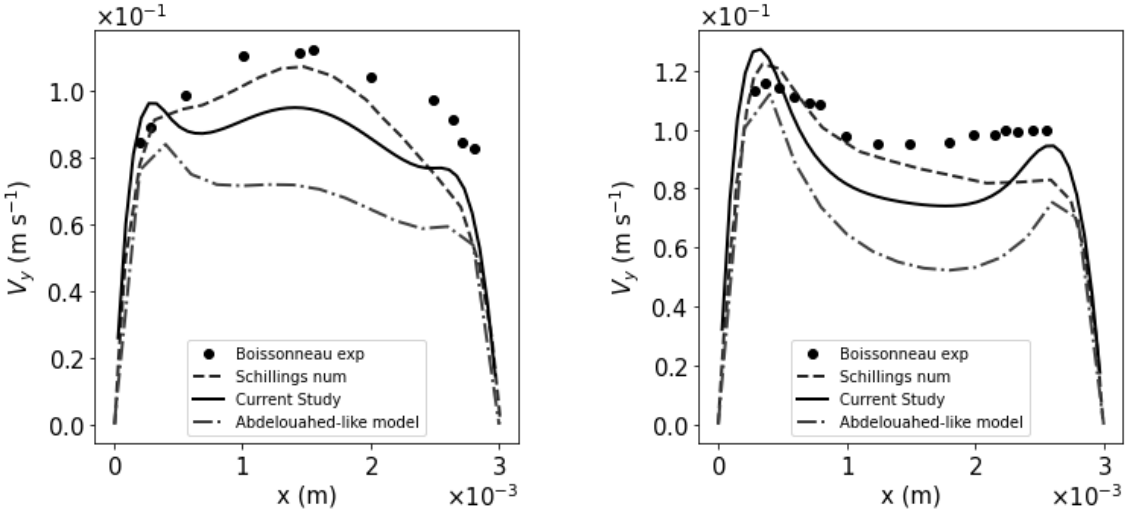
j= 1000 A m^{-2} d_b =58 µm



y = 60 mm **(a)** y = 75 mm **(b)**

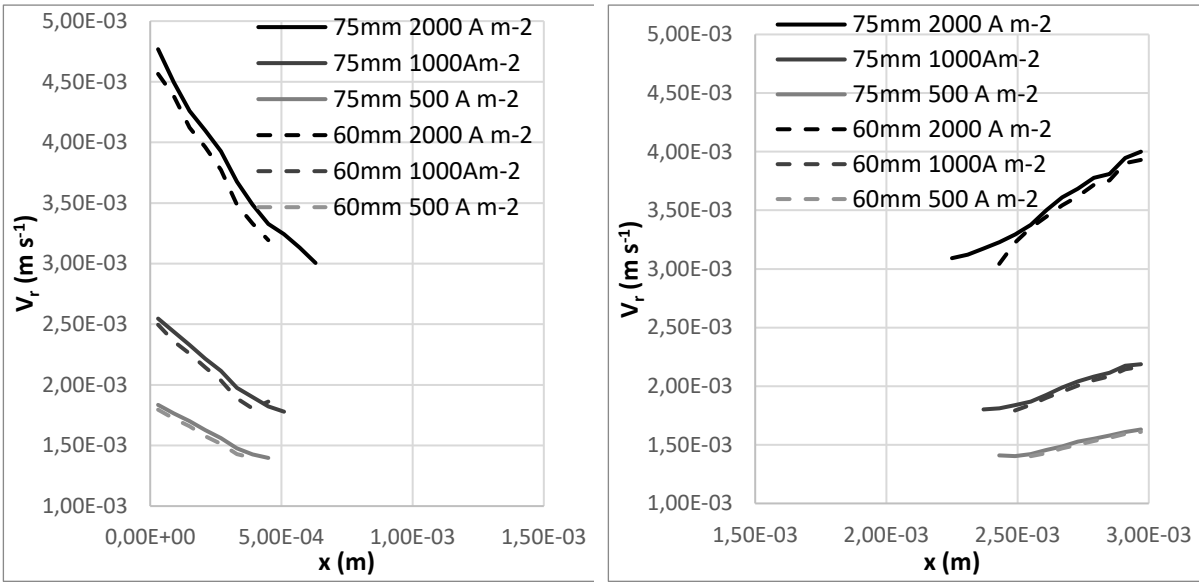
Figure 3.7: Vitesse du liquide pour différents modèles à j=1000 A m^{-2} (a) à 60mm et (a) y=75mm. Les points en pointillés représentent les données de Boissonneau et al.[92]. Les lignes grise en pointillés représente les résultats de la simulation du modèle de Schillings et al.[96]. Les lignes en pointillés et en tirets représente les résultats obtenus en utilisant le modèle de Abdelouahed et al.[94] La ligne noire pleine est le résultat du modèle de notre étude.

j= 2000 A m^{-2} d_b =78 µm



y = 60 mm **(a)** y = 75 mm **(b)**

Figure 3.8: Vitesse du liquide pour différents modèles à j=2000 A m^{-2} (a) à 60mm et (b) y=75mm. Les points en pointillés représentent les données de Boissonneau et al.[92]. Les lignes grise en pointillés représente les résultats de la simulation du modèle de Schillings et al.[96]. Les lignes en pointillés et en tirets représente les résultats obtenus en utilisant le modèle de Abdelouahed et al.[94] La ligne noire pleine est le résultat du modèle de notre étude.



y = 60 mm **(a)** y = 75 mm **(b)**

Figure 3.9: Vitesse relative pour l'hydrogène (gauche) et oxygène (droite) pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000 (noir) et pour deux position 75mm (ligne plein) et 60mm (ligne en pointillée)

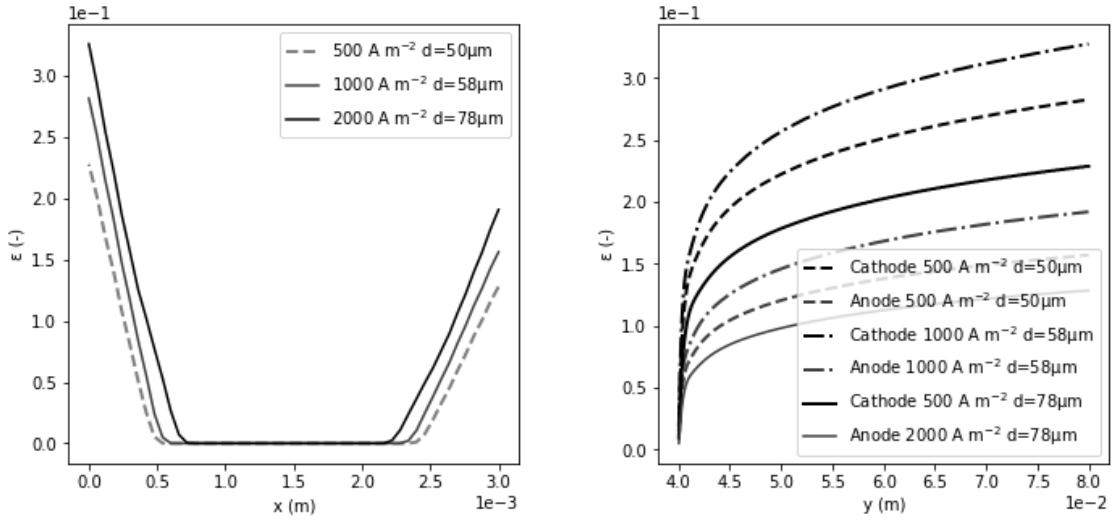
La Figure 3.9 montre la distribution de la vitesse relative équation (3.13.).

$$V_r = V_G - V_L \tag{3.13.}$$

A l'image de la vitesse du liquide, la vitesse relative augmente avec la densité de courant. Cependant, elle ne semble pas augmenter avec la hauteur.

2.3.2 Distribution de la phase gazeuse

La distribution de la phase gazeuse est la distribution qui *in fine* intéresse vraiment les ingénieurs électrochimiste. Nous avons vu dans le Chapitre 1 que ces distributions contrôlent la distribution de la densité de courant, mais aussi la valeur de la résistance de l'électrolyte. La distribution latérale est importante aussi d'un point de vue sécurité. Il faut en effet absolument prévenir tout contact entre l'oxygène et l'hydrogène sous peine de provoquer une explosion.



(a) **(b)**

Figure 3.10: Évolution du taux de gaz en function de l'épaisseur d'électrolyte pour les trois densité de courant (500, 1000 et 2000 A m^{-2}) (a) et en fonction de la hauteur d'électrode (b)

Cependant, Boissonneau *et al.* [92] ne donnent pas de mesure de distribution de taux de gaz ou de densité de courant. Les valeurs de taux de gaz présentées ici ne peuvent pas être comparées à l'expérience. La Figure 3.10 (a) montre que plus la densité de courant augmente plus l'épaisseur de couche limite augmente. La Figure 3.10 (b) montre quant à elle qu'en fonction de la hauteur le taux de gaz augmente par accumulation du fait des forces de flottabilité. Le taux de gaz local maximal augmente aussi avec la densité de courant. Comme pour la vitesse, on ne peut pas encore attribuer ce comportement uniquement à un seul paramètre, car le diamètre de bulle et la densité de courant augmentent en même temps. Schilings *et al.* [96] ont démontré que l'épaisseur de couche limite dépendait notamment du diamètre de la bulle et de la densité de courant. Selon ses conclusions, le diamètre de la bulle augmente l'épaisseur de la couche limite et la densité de courant diminue la couche limite diphasique.

Tableau 3.4: Vitesse maximale du liquide du côté de la cathode et de l'anode, fraction de vide maximale de l'oxygène et de l'hydrogène et couche limite diphasique de l'hydrogène et de l'oxygène pour les trois cas

	$V_{L_{max\,cath}}$ (m s^{-1})	$V_{L_{max\,an}}$ (m s^{-1})	$\varepsilon_{H_2 max}$	$\varepsilon_{O_2 max}$	δ_{H_2} (µm)	δ_{O_2} (µm)	$\frac{R(\varepsilon)}{R_0}$
500 A m^{-2}	7.8 10^{-2}	4.8 10^{-2}	0.23	0.13	515	600	1.032
1000 A m^{-2}	9 10^{-2}	6.8 10^{-2}	0.28	0.16	566	677	1.043
2000 A m^{-2}	1.25 10^{-1}	9.1 10^{-2}	0.33	0.19	690	800	1.057

Le Tableau 3.4 résume les résultats de cette étude. On peut noter que la couche limite diphasique de l'hydrogène est toujours plus fine que celle des oxygènes. Ces résultats sont comparables aux résultats de Schillings. En effet, l'analyse donne la tendance de l'évolution de l'épaisseur de la couche limite. Cette analyse se résume aux deux équations (3.14.)et (3.15.). L'équation (3.14.) montre l'évolution de la couche limite en fonction d'un nombre *Rayleigh-like*.

$$\log\left(\frac{\delta}{h}\right) = -0.25\log(Ra) + Cst \tag{3.14.}$$

$$Ra = \frac{\nu\, U_g h^5}{g\, r^6\, H_{elec}} \tag{3.15.}$$

La résistance de l'électrolyte en présence de dégagement a été comparée à la résistance de l'électrolyte pur équation (3.16.) utilisée par Mandin *et al.* [126].

$$\frac{R(\varepsilon)}{R} = \frac{\frac{\delta_{H2}}{\sigma_0\,(1-\varepsilon)^{1.5}} + \frac{2h-\delta_{O2}-\delta_{H2}}{\sigma_0} + \frac{\delta_{O2}}{\sigma_0\,(1-\varepsilon)^{1.5}}}{\frac{2h}{\sigma_0}} \tag{3.16.}$$

2.3.3 Terme d'échange

Afin de comprendre la distribution de la vitesse, le terme d'échange a été analysé force par force. La Figure 3.11 montre la force de traînée pour les trois cas à deux points de mesures (H=75mm et H=60mm). Nous avons vu que la vitesse relative augmente avec la densité de courant. La force de traînée suit le même comportement. Quand la densité de courant augmente, la force de flottabilité augmente ce qui entraine le plus le liquide.

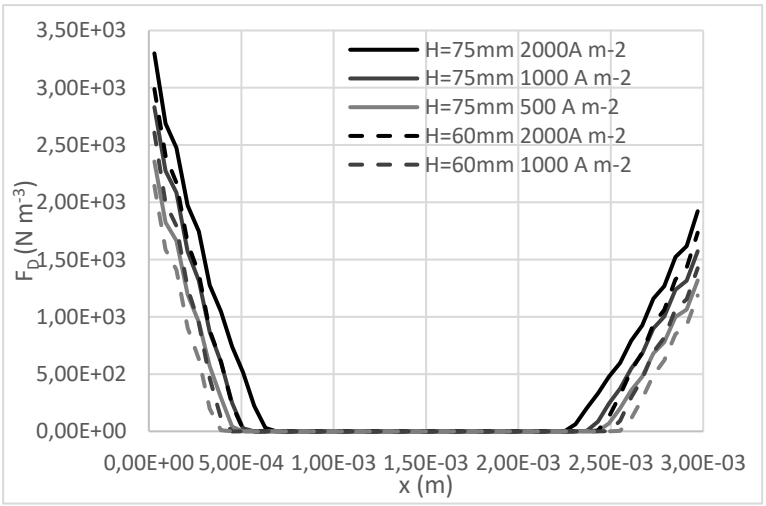


Figure 3.11: Force de traînée pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm (ligne en pointillée)

La Figure 3.12 montre la distribution de la force de portance appliquée au liquide. Une force de portance positive pousse le liquide dans le sens des x croissant. Ainsi de cette figure, on voit que la force de portance pousse le liquide vers le centre de l'électrolyte à l'exception du cas 2000 A m^{-2} à H=75mm. En effet, la force de portance pousse le liquide vers le mur entre 3.3 10^{-4}m et 6.30 10^{-4}m du côté hydrogène.

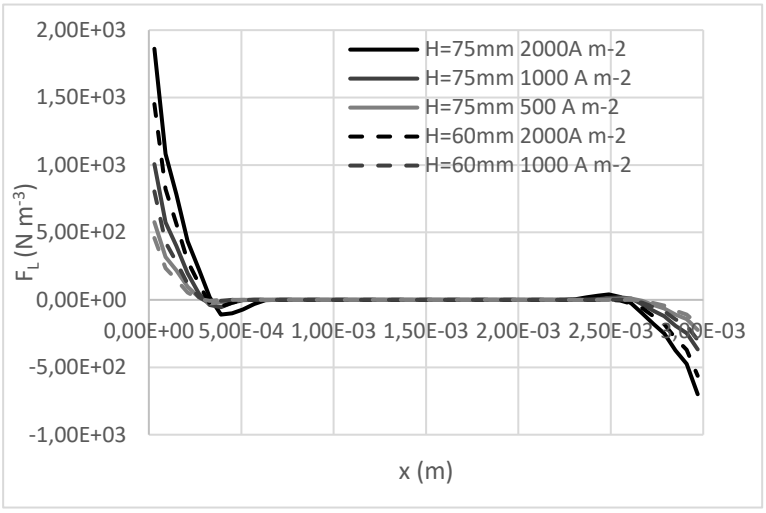


Figure 3.12: Force de portance pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm (ligne en pointillée)

La Figure 3.13 montre la force de dispersion de bulle pour les trois cas à deux points de mesures (H=75mm et H=60mm). Cette force aspire le liquide vers le mur.

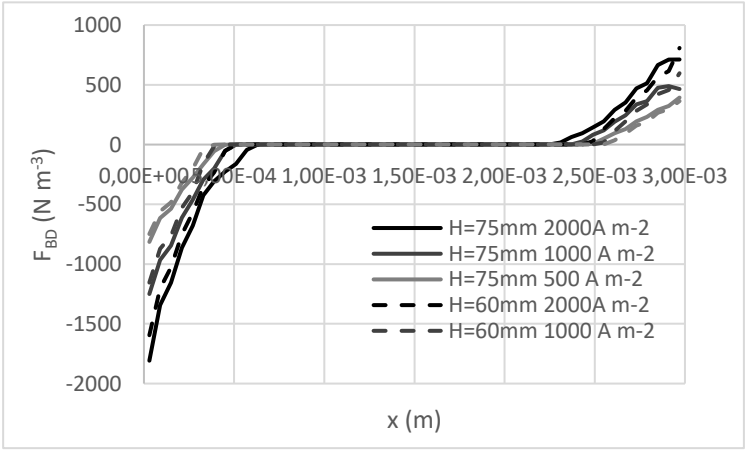


Figure 3.13: Force de dispersion de bulle s'appliquant sur le liquide pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm (ligne en pointillé)

La Figure 3.12 montre la somme de la force de portance et force de dispersion de bulle. On peut observer que la présence des bulles aspire le liquide vers le mur. Cette somme explique le fait que plus la densité de courant augmente plus la couche limite de gaz est épaisse.

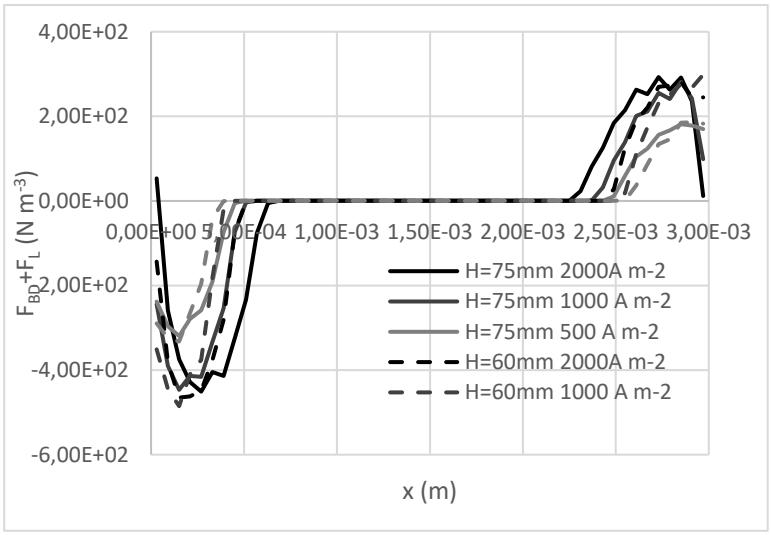


Figure 3.14: Somme des force horizontale pour les trois cas 500 (gris clair), 1000 (gris foncé) et 2000(noir) pour deux positions 75mm (ligne pleine) et 60mm(ligne en pointillé)

3 Validation et paramétrisation de l'algorithme génétique simple

Dans un premier temps, nous allons faire les hypothèses suivantes :

- IC_s=800 € m-2
- EC=17c€ kWh-1
- b_{an}=b_{cath}=0.15 V dec-1
- R_{memb}=3.23 10^{-5} Ohm m^2 [53]

Le calcul a été effectué en utilisant un processeur Intel Core i7-6700HQ à 2,60 GHz. Le temps de simulation de l'optimisation varie autour de 5s. Pour valider l'algorithme, la physique du modèle présenté dans la section 2 sera simplifiée. L'effet diphasique ne sera pas pris en compte. Ce faisant, nous pouvons analyser les équations (3.18) et (3.19) pour extraire les sensibilités et trouver la conception optimale si le processus n'était pas diphasique. L'étape suivante consiste à voir si l'algorithme trouve un meilleur candidat

$$U_{cell} = E_{rev}(T_{max}, p_{min}) + \left(\frac{h_{H2min}}{\sigma_{max}} + \frac{h_{O2min}}{\sigma_{max}}\right) j_{min} + b_{cath}\log(j_{min}) + b_{an}\log(j_{min}) + R\, j_{min} \qquad (3.17.)$$

$$OPEX_{min} = \frac{U_{cell_{min}} F}{3600} EC$$

$$CAPEX = \left(\frac{2\,F \cdot IC_S}{t \cdot M_{H_2}}\right) \cdot \frac{1}{j} \qquad (3.18.)$$

En analysant l'équation des CAPEX et OPEX, nous pouvons déduire que la densité de courant doit être d'environ 1000. Comme la température augmente la conductivité électrique et diminue la tension réversible, l'algorithme doit trouver la température la plus élevée possible. Comme les phénomènes biphasiques ne sont pas pris en compte, la pression proposée par l'algorithme doit être la plus faible possible (car elle augmente la tension réversible). Il en va de même pour l'épaisseur de l'électrolyte. En effet, cette dernière diminue la résistance ohmique.

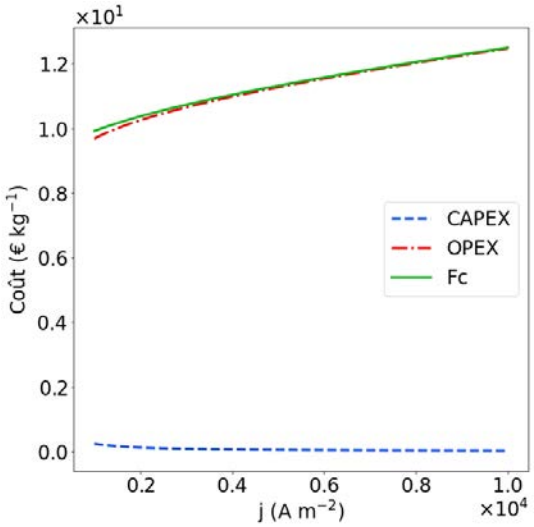


Figure 3.15: CAPEX, OPEX et Coût total pour IC_s=800 € m^{-2}, EC=17c€ kWh^{-1}, b_{an}=b_{cath}=0.15 V dec^{-1} et R_{memb}=3.23 10^{-5} Ohm m^2

La Figure 3.15 permet de voir la sensibilité à la densité de courant du CAPEX, OPEX et Fc. Nous pouvons donc voir que la densité de courant optimale est donc j=1000 A m^{-2}.

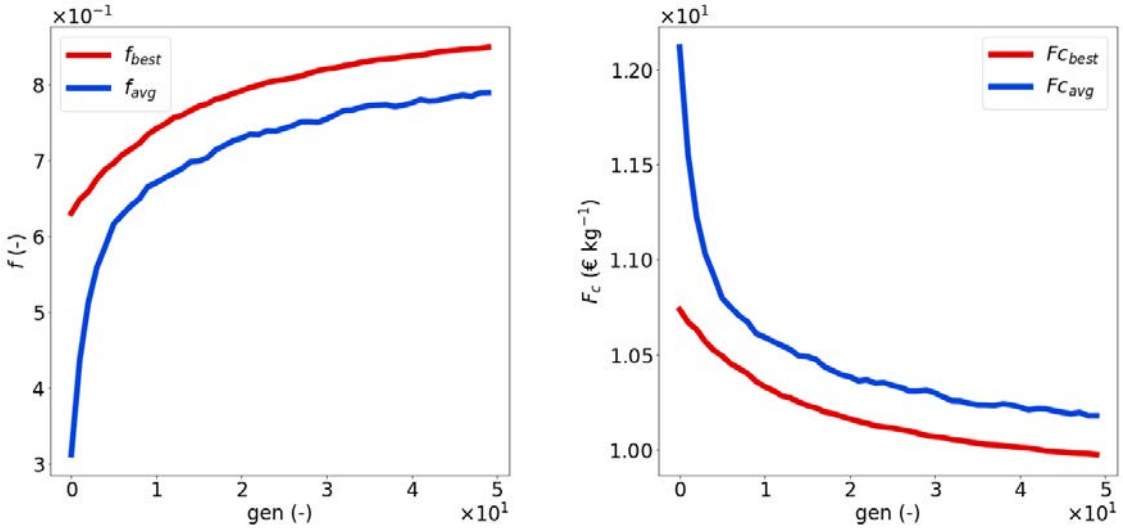


Figure 3.16:(a) Fitness et (b) coût de l'hydrogène moyenné sur 100 évolutions en fonction des générations

La Figure 3.16 montre l'évolution des adaptations (ou fitness) (a) et de la fonction de coût (b) en fonction des générations. Dans (a), nous observons que f_{best} (la fitness du meilleur individu) et f_{avg} (la fitness moyenne dans la population) augmentent fortement au cours des 10 premières générations, nous appelons cette phase l'exploration. Au cours de cette phase, l'AG recherche les bons « endroits » dans l'espace de recherche de DP. Elle trouve très rapidement de bonnes régions dans l'espace DP, ce qui explique la croissance rapide, donc la diminution du coût.

Entre la 10ème et la 50ème génération, les deux fitness (moyenne et maximale) continuent d'augmenter, mais de façon modérée : c'est la phase d'exploitation. Pendant cette phase, les algorithmes attirent la majorité de la population vers la meilleure solution, ce qui explique la réduction de la différence f_{best}et f_{avg}. Habituellement, il existe une dernière phase où le f_{avg} stagne en dessous du f_{best}qui continue à augmenter légèrement jusqu'à atteindre un plateau vers la fin de l'évolution. Cette phase est appelée phase de convergence et poursuit la recherche des meilleures solutions pour trouver les plus petites augmentations de f_{best} (pour aboutir finalement à l'optimum global), en maintenant f_{avg} juste en dessous de f_{best} en utilisant la mutation comme agitateur génétique permanent. Malheureusement, nous ne pouvons pas voir cette dernière phase, ce qui signifie que l'évolution n'est pas terminée.

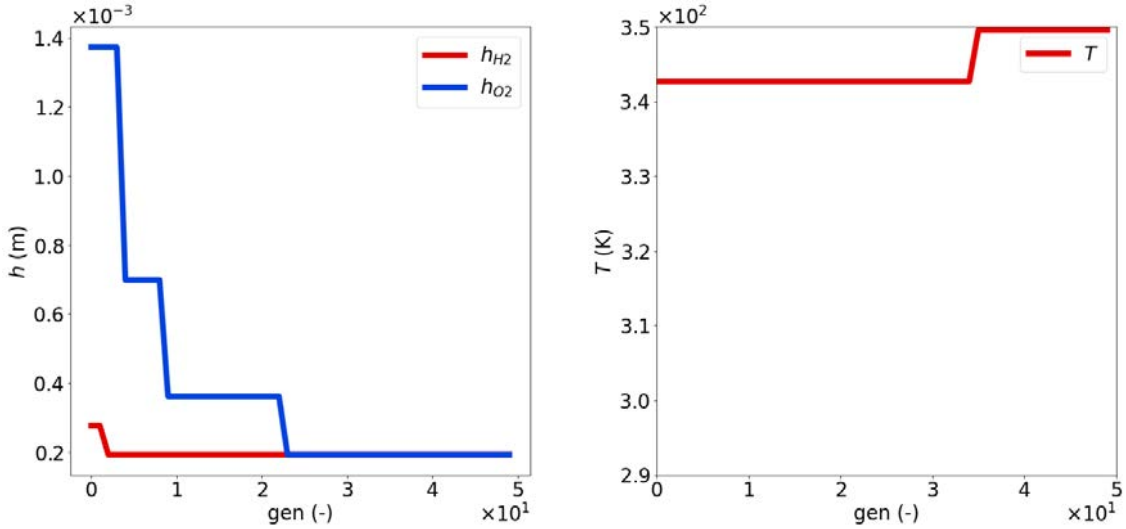


Figure 3.17: Évolution des paramètres de conception du meilleur jeu de DP (dans tout l'espace de recherche et pour une seule évolution) en fonction des génération (a) pour l'épaisseur d'anolyte et de catholyte (b) pour la température d'électrolyte.

La Figure 3.17 et la Figure 3.18 présentent le cheminement de l'évolution des paramètres de conception depuis les valeurs aléatoires (première population) jusqu'aux meilleures valeurs globales (dernière population). Dans la Figure 3.17 (a), les deux paramètres h (H_2 et O_2) convergent vers la plus petite valeur disponible. Cela peut s'expliquer par la loi d'Ohm dans le modèle monophasique : sans limitation due aux gaz plus la distance interélectrode est petite plus la résistance diminue.

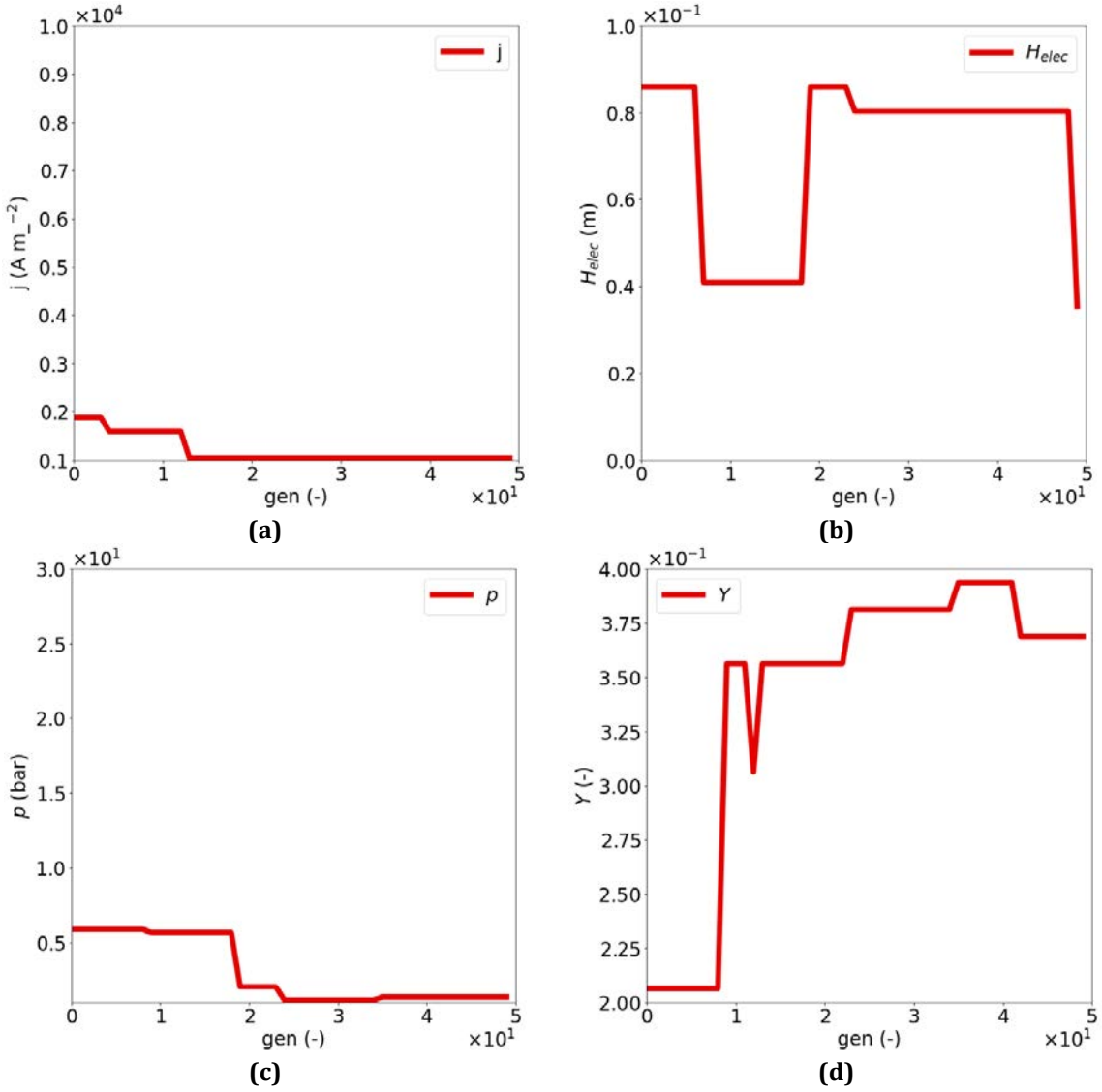


Figure 3.18: Évolution des paramètres de conception du meilleur jeu de DP (dans tout l'espace de recherche et pour une seule évolution) en fonction des génération (a) pour la densité de courant (b) pour la hauteur d'électrode, (c) la pression et (d) la fraction massique d'électrolyte

Grâce à la Figure 3.18, nous remarquons que la densité de courant et la pression convergent rapidement vers la plus basse valeur possible. La fraction massique de KOH semble tendre vers 0.36 ce qui permet de dire l'impact de la résistance ohmique est plus important (recherche de l'optimum en conductivité électrique) que l'impact de la tension réversible (optimisation de la tension réversible par la diminution de la fraction massique). Cependant, pour la pression et fraction massique (voire la température), on observe une variation dans les dernières générations ce qui veut dire que la solution n'a peut-être pas entièrement convergée.

La Figure 3.18 (b) montre que la hauteur d'électrode H_{elec} n'a pas convergé vers une valeur. Cela s'explique car dans le présent modèle simplifié, la hauteur n'a aucune influence sur la fonction de coût. On peut donc affirmer que l'algorithme est validé.

Ainsi, la première évolution artificielle se montre prometteuse, mais il est important d'y apporter deux amélioration :

- Le modèle simplifié **ne prend pas en compte** les phénomènes diphasiques, ce qui peut mener à une sous-estimation de la tension de cellule (comme le montre la Figure 3.19) et donc une sous-estimation du coût de l'hydrogène (F_c)

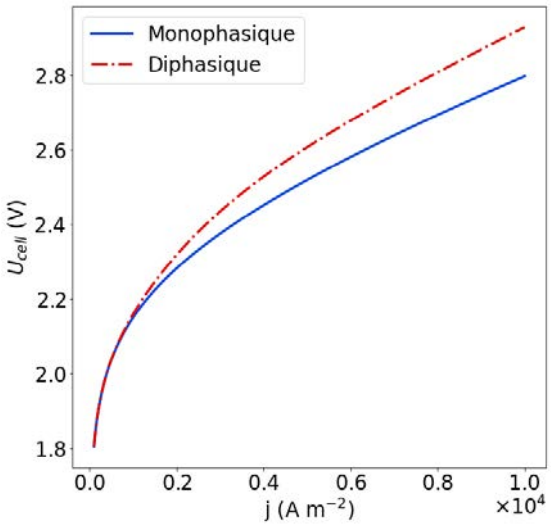


Figure 3.19: La tension de cellule en prenant en compte (rouge) ou non (bleu) les phénomènes diphasiques

- Les paramètres d'évolution utilisés dans ce premier essai ne permettent pas d'observer la dernière phase (la convergence) ainsi il faut trouver des paramètres.

Dans le prochain chapitre, ces deux problèmes seront résolus en utilisant un meta-modèle permettant de simuler les impacts les phénomènes diphasiques et en réalisant une étude de sensibilité de l'optimisation génétique par rapport aux paramètres d'évolution.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, un nouveau modèle à deux fluides a été développé. Ce modèle reproduit l'évolution de la vitesse des expériences réalisées par Boissonneau *et al.* [92]. Il a été mis en exergue que la force de dispersion des bulles permet un bon accord avec les données expérimentales et une meilleure convergence numérique que celle obtenue sans cette force supplémentaire. Cette observation est en corrélation avec les études d'autres études telles que celle de Panicker *et al.* [113]. Du point de vue numérique, la résolution du maillage reste un problème, car même si la force de dispersion des bulles améliore les résultats, il existe toujours une résolution maximale de maillage. Cette résolution maximale de la grille pourrait entraîner une certaine imprécision si la viscosité du fluide est faible ou si l'épaisseur de l'électrolyte est trop fine. Le modèle a été validé et le coefficient K_G a été déterminé sur 3 cas expérimentaux. Le coefficient K_G dépend grandement de j et r. La sensibilité à h et H_{elec} n'ont pas pu être obtenues car Boissonneau *et al.* [92] n'ont pas mesuré la distribution de vitesse et de gaz pour plusieurs géométries. On peut donc penser que les sensibilités à tous les paramètres n'ont pas été obtenues. Il sera nécessaire de faire des mesures complémentaires pour déterminer ces sensibilités. D'un point de vue physique, on peut conclure que le rayon de la bulle et la densité du courant sont deux paramètres importants qui influencent l'hydrodynamique de la cellule et donc son efficacité. Cependant, un calcul supplémentaire doit être effectué pour caractériser correctement les sensibilités des paramètres de sortie (vitesse, taux de gaz, etc.) à la densité de courant et au diamètre de la bulle.

En ce qui concerne l'algorithme génétique, la première phase de validation a permis de montrer que l'algorithme pouvait être utilisé dans le but d'optimiser la cellule d'électrolyse, car il a retrouvé les paramètres optimaux pour un modèle simple. Il a été aussi mis en évidence que les phénomènes diphasiques (l'écrantage volumique et surfacique des bulles), comme on pouvait l'attendre, ne pouvaient pas être négligés sous peine de sous-estimer la tension de cellule. L'étude de l'évolution génétique a permis de souligner que les paramètres d'évolution initiaux ne sont pas adaptés aux problèmes. Il sera donc nécessaire d'étudier plus en détail l'impact de ces paramètres sur les résultats finals.

Chapitre 4 : Étude de sensibilité du modèle numérique et optimisation de la cellule

1 Introduction

Les critères d'optimisation et les paramètres technico-économiques (IC_s, EC, t_{elec}, R_{memb}) ont été définis dans le Chapitre 1. Les stratégies de simulation et d'optimisation, elles, ont été définies dans le Chapitre 2 et validées dans le Chapitre 3. Il a été vu qu'en moyenne, un calcul CFD pouvait durer autour des 20 minutes. Il a été aussi vu que la méthode d'optimisation demandait plus de 500 évaluations ce qui mènerait à 166h de temps d'optimisation. Afin de réduire drastiquement ce temps d'optimisation, il a été décidé de créer un réseau de neurones. De plus, le réseau de neurone entrainé à partir d'un échantillon avec des paramètres d'entrés adimensionnels permettra à la communauté scientifique de faire ses propres optimisation. La première partie de ce chapitre s'attachera à décrire la démarche de dimensionnement du réseau de neurone, d'apprentissage et de validation. Ensuite, le modèle CFD et le réseau de neurones seront exploités afin d'obtenir les sensibilités aux paramètres adimensionnels. Finalement, plusieurs optimisations sous plusieurs hypothèses de coût d'énergie EC, coût surfacique IC_s seront menées et présentées.

2 Création et validation du métamodèle

Le réseau de neurone artificiel (RNA) a été obtenu en utilisant le logiciel NeurOne ©. Parce que l'évolution du taux de gaz en fonction des quatre paramètres est non-linéaires, la phase d'apprentissage est effectuée en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt (L-M) [133] avec les poids initialisés $\vec{w}_{N,M}$ selon une loi normale. Cette phase est terminée au bout de 70 itérations. L'algorithme L-M consiste à réduire une somme d'erreur quadratique définit par l'équation (4). Il est important de rappeler que les paramètres adimensionnels ont été préalablement normalisés entre -1 et 1.

$$SSE\left(\begin{pmatrix}\overline{Re}_{V_G}\\ \overline{Fr}_{V_G}\\ \bar{h}^*\\ \bar{r}^*\end{pmatrix}, \vec{w}_{N,M}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i}^{i=O} e_i^2 = \frac{1}{2}\sum_{i}^{i=O}\left(\varepsilon_{fluent,i} - \varepsilon_{ANN,i}\right)^2 \qquad (4.1.)$$

$\vec{w}_{N,M}$ le vecteur de poids avec l'indice N le nombre de couches (de 0 à N) et M le nombre total de poids par couche.

Dans l'algorithme L-M, la SSE est réduite par la combinaison de deux algorithmes : l'algorithme du gradient et celui de Gauss-Newton[133]. Ainsi, le vecteur de poids est déterminé en utilisant l'équation (4.3.).

$$J_k = \begin{bmatrix} \frac{\partial e}{\partial w_{0,0}} & \frac{\partial e}{\partial w_{1,0}} & \cdots \frac{\partial e}{\partial w_{N,0}} \\ \frac{\partial e}{\partial w_{0,1}} & \frac{\partial e}{\partial w_{1,1}} & \cdots \frac{\partial e}{\partial w_{N,1}} \\ \vdots & \vdots & \cdots \vdots \\ \frac{\partial e}{\partial w_{0,M}} & \frac{\partial e}{\partial w_{1,M}} & \cdots \frac{\partial e}{\partial w_{N,M}} \end{bmatrix} \tag{4.2.}$$

$$\vec{w}_{N,M_{k+1}} = \vec{w}_{N,M_k} - (J_k^T J_k + \lambda I)^{-1} J_k \left(\vec{\varepsilon}_{fluent,k} - \vec{\varepsilon}_{ANN,k}\right) \tag{4.3.}$$

Avec J_k la matrice jacobienne, l'indice k est le nombre d'itérations et λ_{LM} le facteur d'amortissement.

Si le facteur d'amortissement λ_{LM} est proche de 0 alors l'algorithme de Gauss-Newton est utilisé. S'il est grand alors c'est l'algorithme du gradient qui est utilisé.

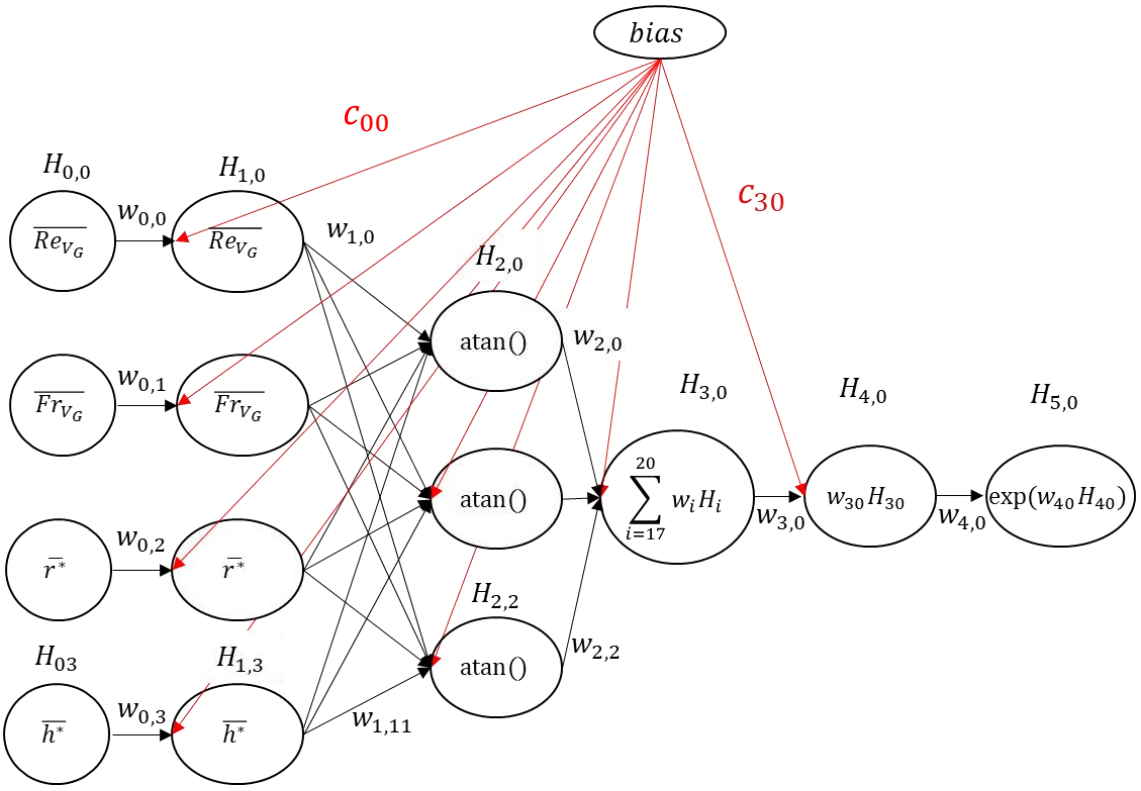


Figure 4.1: Architecture du réseau de neurone artificiel utilisé pour estimer le taux de gaz moyen au sein de l'électrolyte

La Figure 4.1 représente l'architecture du RNA utilisé pour estimer le taux de gaz. Cette représentation se traduit par le formalisme mathématique suivant :

$$\text{Pour } i \in [0;3] \qquad H_{1,i} = w_{0,i} \times H_{0,i} + c_{0,i} \tag{4.4.}$$

$$\text{Pour } i \in [0;2] \qquad H_{2,i} = \text{atan}\left(\left(\sum_{k=0}^{3} w_{1,(k\times3)+i} \times H_{0,k}\right) + c_{1,i}\right) \tag{4.5.}$$

$$H_{3,0} = \left(\sum_{i=0}^{2} w_{2,i} H_{2,i}\right) + c_{2,0} \tag{4.6.}$$

$$H_{4,0} = w_{3,0}\, H_{3,0} + c_{3,0} \tag{4.7.}$$

$$H_{5,0} = \exp\left(w_{4,0}\, H_{4,0}\right) \tag{4.8.}$$

Les paramètres de ces équations sont disponibles dans le Tableau 4.1 et les points utilisés pour entraîner le réseau sont donnés dans l'Annexe A.

Tableau 4.1: Paramètres du RNA pour les équations (4.4.) à (4.8.)

		i=0	i=1	i=2	i=3
$H_{1,i}$	$w_{0,i}$	1.3965	1.3532	1.4242	1.4926
	$c_{0,i}$	0.61711	0.6445	0.5920	0.1461
$H_{2,i}$	$w_{1,i}$	41.63	-0.848	-0.444	
	$w_{1,(i+3)}$	-2.6544	-0.837	114	
	$w_{1,(i+6)}$	-1.5778	-9.13	-0.015	
	$w_{1,(i+9)}$	0.2068	-0.154	-0.347	
	$c_{1,i}$	29.78	-13.57	81.04	
$H_{3,i}$	$w_{2,0}$	-0.4			
	$w_{2,1}$	-0.959			
	$w_{2,2}$	12.54			
	$c_{2,0}$	19.84			
$H_{4,i}$	$w_{3,0}$	0.99			
	$c_{3,0}$	-2.03			
$H_{5,i}$	$w_{4,0}$	2.30			

Les résultats de l'apprentissage sont présentés dans la Figure 4.2 et Figure 4.3. La Figure 4.2 permet de la confrontation des taux de gaz estimé par le RNA (ANN en anglais) ε_{ANN}au taux de gaz estimé par Fluent ε_{Fluent}. La majorité des points se retrouvent à plus ou moins 40% de la valeur calculé par Fluent. En moyenne, l'écart absolu entre ε_{ANN} et ε_{Fluent} est de 0.032 (-) et l'écart moyen est de 30%.

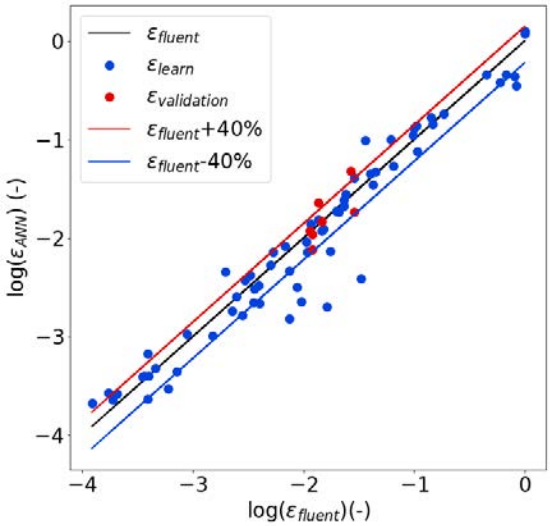


Figure 4.2: Résultat de l'apprentissage du réseau de neurone, les résultats obtenus par le réseau de neurone ε_{ANN} sont comparés au taux de gaz calculé par Fluent ε_{fluent}. Les points bleus représentent les points d'apprentissage et les rouges les points de validation. La ligne rouge marque ε_{fluent}+40% et la ligne bleu ε_{fluent}-40%

La Figure 4.3 permet de voir que les évolutions du taux de gaz en fonction des paramètres Re_{V_G}, Fr_{V_G}et h^* sont exponentielles car on obtient des droites en échelles logarithmique. C'est pour cette raison que l'écart relatif moyen est élevé. Il n'y aucune tendance claire qui se dégage pour le rayon de bulle adimensionnelle r^*. Le fait qu'on n'observe pas de tendance claire peut s'expliquer par le fait que le nombre de Prandtl diphasique, comme défini par Schillings[58], variait entre 10^{-7} et 10^{14}. Or Schillings a démontré que le comportement du taux de gaz et surtout de la couche limite diphasique dépendait de si le nombre de Prandtl diphasique était supérieur ou non à 1. On peut aussi invoquer le fait que le faible nombre de points utilisés pour construire le coefficient K_G ne permet pas d'obtenir une représentation fiable de la réalité. L'effet des différents paramètres adimensionnels sur l'hydrodynamique et plus particulièrement sur le taux de gaz va être étudié dans la section suivante.

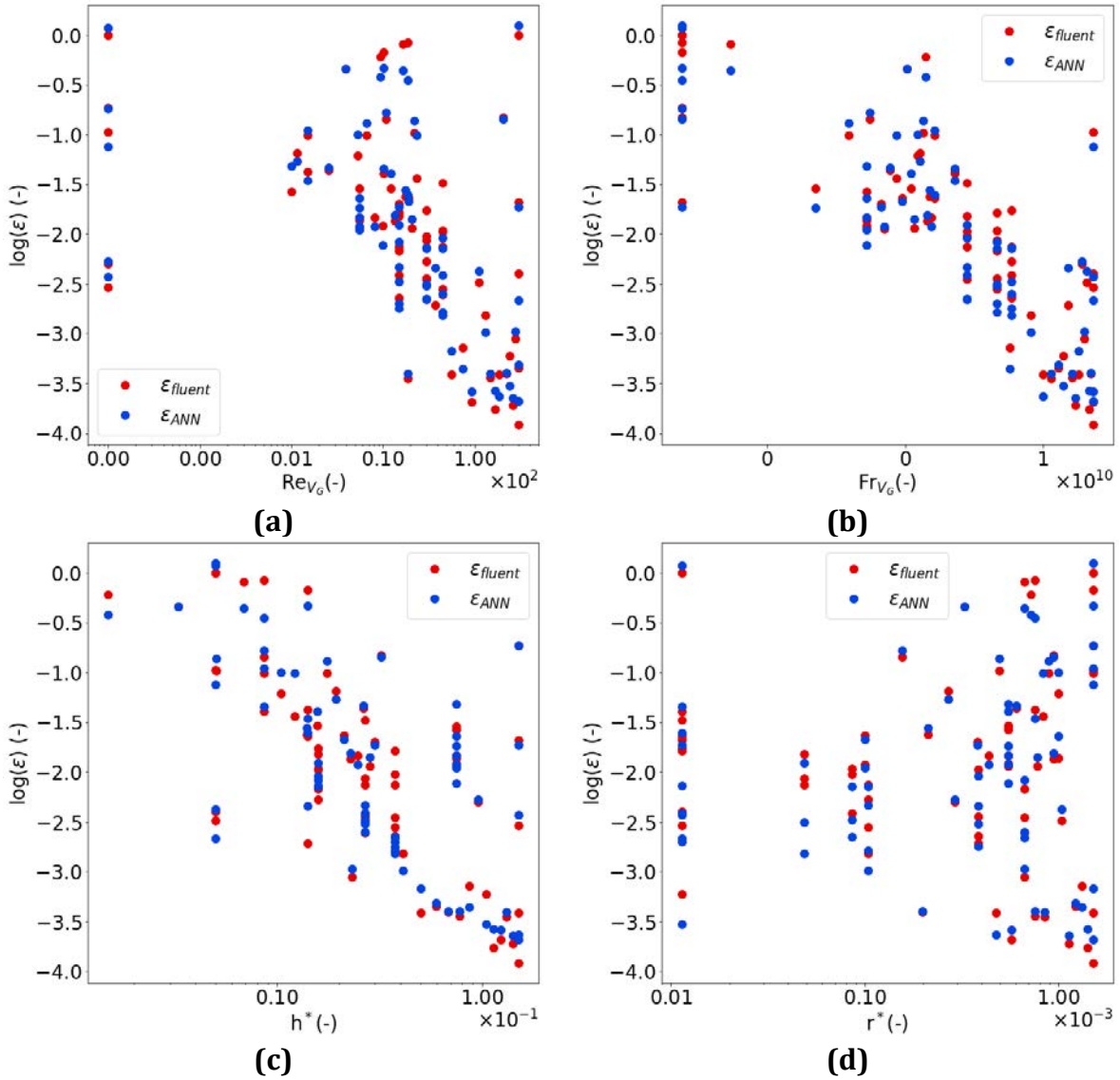


Figure 4.3: Résultat de l'apprentissage du réseau de neurone, les résultats obtenus par le réseau de neurone ε_{ANN} sont comparés au taux de gaz calculé par Fluent ε_{fluent}. Les points bleus représentent les points calculés par le réseau de neurone et les rouges les points calculés par Fluent. (a) sensibilité à Re_{V_G}(b) sensibilité à Fr_{V_G}(c) sensibilité à h^*(d) sensibilité à r^*

3 Étude de sensibilité

3.1 Étude de sensibilité à Re_{V_G}

Le nombre adimensionnel Re_{V_G} permet d'observer l'effet de la viscosité. La Figure 4.4 permet d'observer l'effet de l'augmentation du Reynolds diphasique sur le taux de gaz et la distribution de vitesse. On observe tout d'abord grâce à la Figure 4.3 (a) que lorsqu'on augmente la viscosité, le taux de gaz maximal (c.à.d à l'électrode) augmente et l'épaisseur de la couche limite diphasique diminue. Plus la viscosité est grande, plus il y a de l'échange de quantité de mouvement entre les phases. Les bulles doivent fournir plus d'énergie à l'électrolyte liquide pour diffuser.

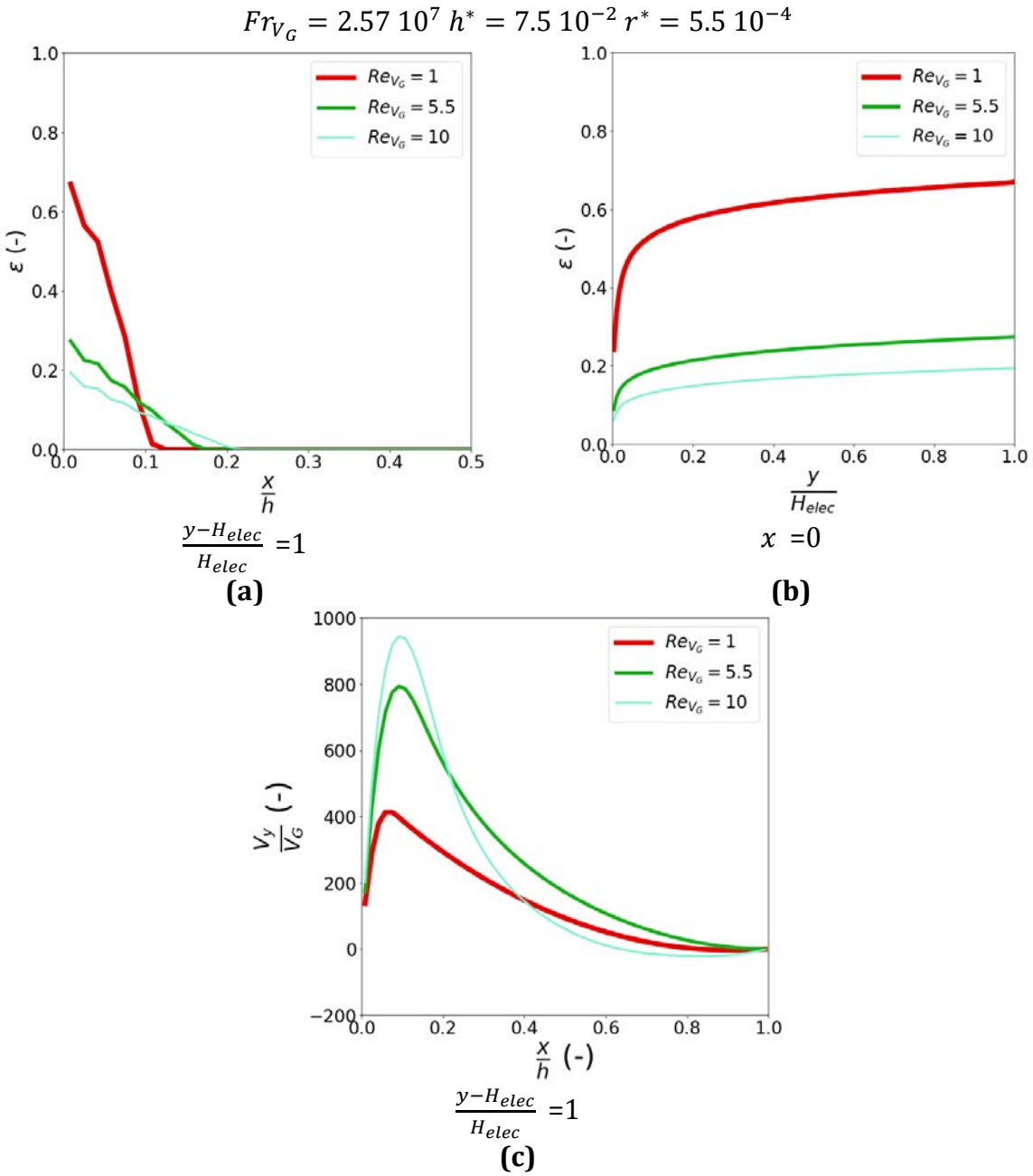
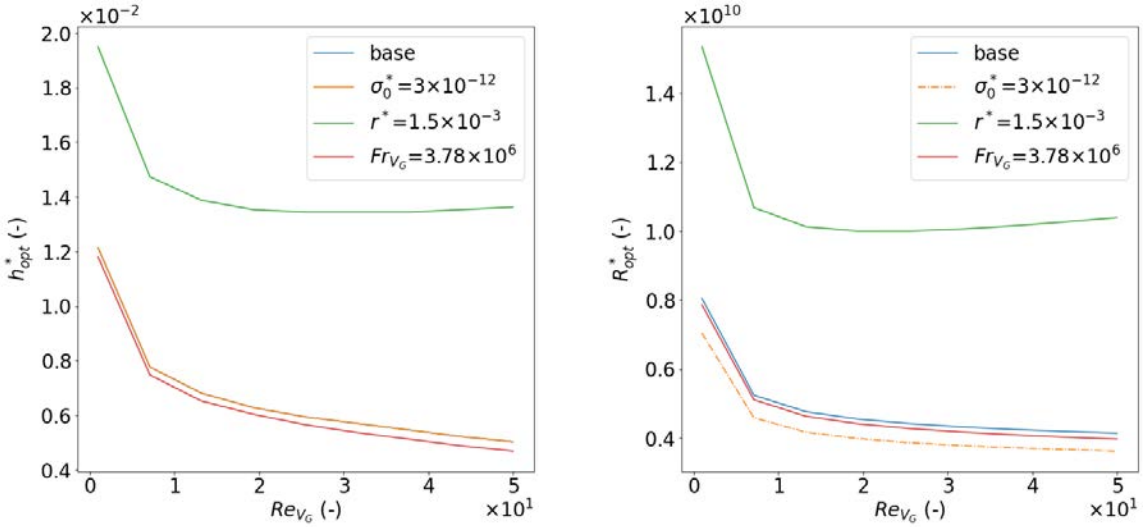


Figure 4.4: Étude de la sensibilité de (a) du taux de gaz en fonction de x, (b) du taux de gaz en fonction de y et (C) de la vitesse ascendante du liquide à y=H_{elec} et pour différent Re_{V_G} (bleu clair pour Re_{V_G}=10, vert pour Re_{V_G}=5.5 et rouge pour Re_{V_G}=1) et Fr_{V_G}=2.57 10^7, h^*=7.50 10^{-2} et r^*=5.5 10^{-4}

Sur la Figure 4.4 (b), on observe que la viscosité augmente le gradient vertical de taux de gaz. On peut expliquer ce phénomène par la même raison que précédemment. Sur la Figure 4.4 (c), on peut voir que plus la viscosité est grande, moins le liquide est entrainé. Plus précisément, moins la vitesse maximum observé près de l'électrode est grande. On observe aussi l'apparition d'une recirculation (vitesse négative) de l'électrolyte. Cela est dû à la diffusion des bulles au sein de l'électrolyte qui viennent agiter l'électrolyte.

$$Fr_{V_G} = 5\ 10^4\ r^* = 3.8\ 10^{-4}\ \sigma^* = 2.62\ 10^{-12}$$



(a) **(b)**

Figure 4.5: Étude de la sensibilité de (a) de la demi-épaisseur optimale et (b) de la résistance optimale en fonction de Re_{V_G}

On observe que la demi épaisseur optimale diminue avec Re_{Vg} ce qui veut dire que moins l'électrolyte est visqueux plus l'épaisseur optimale peut être diminuée. En ce qui concerne la résistance électrique adimensionnel R^*_{opt}, augmenter Re_{Vg}permet de diminuer la résistance optimale. R^*_{opt} dépend aussi de la viscosité de l'électrolyte donc pour une R^*_{opt} il faut priviligier une faible viscosité. Ainsi, il semblerait qu'il faudrait avoir privlégié une fraction massique la plus basse possible pour diminuer la résistance car pour le KOH la viscosité est fonction croissante de Y. Cependant, la résistance adimensionnelle dépend grandement de σ_0^*(la conductivité adimensionnelle) et donc de σ_0 qui comme nous l'avons vu atteint un optimum autour de 0.3 KOH. Ainsi, en fonction du design, la fraction massique de KOH peut changer. Le nombre Re_{Vg} dépend aussi de V_G et H_{elec}, ainsi, d'après cette première analyse, il semblerait que augmenter V_G et H_{elec} puisse diminuer la résistance et ainsi augmenter l'efficacité de l'électrolyseur. D'autant plus que pour une R^*_{opt} donnée, une grande hauteur d'électrode H_{elec} permet de diminuer la résistance. On peut commencer à esquisser le fait qu'une taille de bulle plus petite et qu'un grand nombre de Froude permet d'augmenter l'efficacité de l'électrolyseur en diminuant la résistance.

3.2 Étude de sensibilité à Fr_{V_G}

Le nombre de Froude diphasique permet d'observer l'effet de la gravité sur l'hydrodynamique de la cellule. Les Figure 4.6 (a) et (b) montrent que l'augmentation de la gravité diminue le taux de gaz à l'électrode. On peut expliquer cette constatation par le fait que plus la gravité augmente plus les bulles sont accélérées et donc leur temps de résidence dans la cellule est diminué. De manière plus surprenante, on observe que l'épaisseur de couche limite diphasique augmente avec une augmentation de la gravité. Ces résultats concordent avec ceux obtenues dans l'analyse dimensionnelle de Schillings[58]. Comme le montre la Figure 4.6 (c), augmenter la gravité induit aussi une accélération du fluide de plus en plus confiné près de l'électrode. Le nombre de Froude diphasique contient aussi la hauteur d'électrode H_{elec}. Si on ne prend en compte que le nombre de Froude et de Reynolds, on pourrait en conclure qu'augmenter la hauteur est bénéfique car elle augmente le nombre de Froude et la nombre de Reynolds et ainsi diminue le taux de gaz présent dans la cellule et donc la résistance électrique équivalente de la cellule. Des études ont déjà montré qu'une plus grande densité permet d'augmenter l'efficacité[134].Une des forces majeurs agissant sur le mouvement des bulles est la force de flottabilité $\Delta\rho g$. Ainsi augmenter la gravité permettrait d'augementer cette force et donc de permettre le départ des bulles plus rapidement. Ainsi, il est logique d'observer qu'un nombre croissant Fr_{V_G}, fonction croissante de g, permette de diminuer la résistance adimensionnelle. En effet, que ce soit la demi épaisseur ou la résistance adimensionnelle, les deux diminuent avec Fr_{V_G}. Là aussi, il semblerait qu'augmenter H_{elec} permettrait d'augmenter l'efficacité. Contrairement à Re_{V_G}, Fr_{V_G} est fonction décroissante de V_G ainsi le choix de ce dernier et donc le choix de la densité de courant n'est pas aisé.

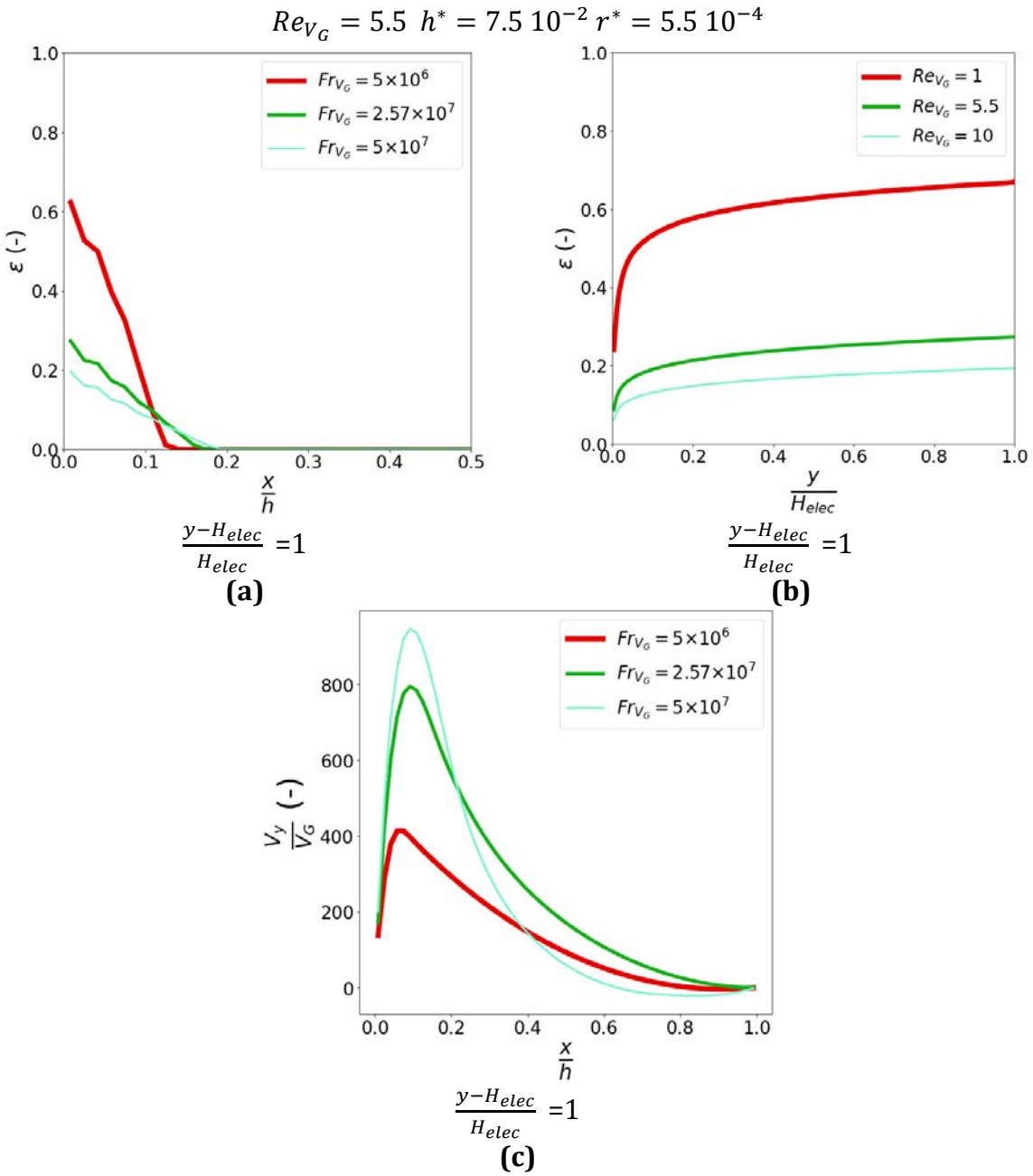


Figure 4.6: Étude de la sensibilité de (a) du taux de gaz en fonction de x, (b) du taux de gaz en fonction de y et (C) de la vitesse ascendante du liquide à y=H_{elec} et pour différent Fr_{V_G} (bleu clair pour Fr_{V_G}=5 10^7, vert pour Fr_{V_G}=2.57 10^7 et rouge pour Fr_{V_G}=5 10^6) et Re_{V_G}=5.5, h^*=7.50 10^{-2} et r^*=5.5 10^{-4}

$$Re_{V_G} = 7.125\ r^* = 3.8\ 10^{-4}\ \sigma^* = 2.62\ 10^{-12}$$

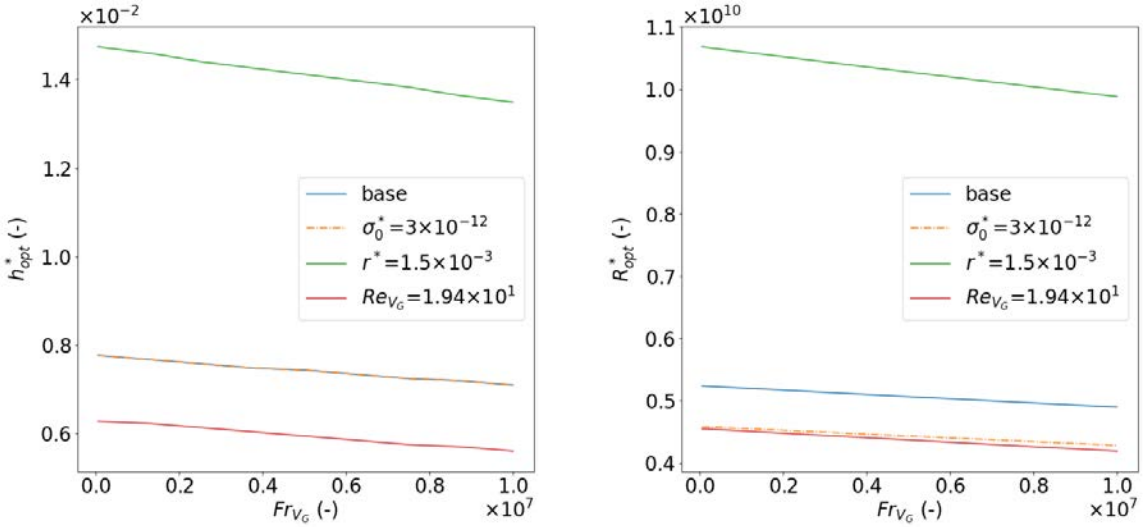


Figure 4.7: Étude de la sensibilité de (a) de la demi-épaisseur optimale et (b) de la résistance optimale en fonction de Fr_{V_G}

3.3 Étude de sensibilité à r^*

L'effet de la taille de bulle sur l'hydrodynamique peut être observée sur les Figure 4.7 (a-c). Tout d'abord, on observe que plus la taille de bulle est petite moins la couche limite diphasique est épaisse. Ces résultats sont en accord avec ceux de Schillings. Plus les bulles sont petites, moins elles se diffusent au sein de l'électrolyte et de ce fait plus le taux de gaz est important à l'électrode. L'effet de la taille de bulle sur la distribution de vitesse est différent des deux premiers nombres adimensionnels. En effet, la vitesse maximale n'est que très peu affectée par la taille de bulle mais en revanche la localisation de ce pic est déplacée vers le cœur de l'électrolyte. Plus la taille des bulles augmente plus le nombre de Prandtl diphasique est proche de 1 et ce faisant les couches limites diphasique et hydrodynamique sont du même ordre de grandeur. On observe que la demi-épaisseur optimale augmente avec la taille de bulle. Ce qui semble logique car une taille de bulle croissante dans un espace très confiné entraîne un plus fort blocage. On peut aussi s'aider des travaux de Schillings. En effet, dans sa thèse il définit un coefficient de diffusion du panache de bulle qui augmente en fonction du rayon de la bulle.

Il écrit :

$$V_G \approx K \frac{\varepsilon_{moy}}{\delta} \quad (4.9.)$$

$$K = \frac{9}{2}\frac{r^3}{\nu\, g} \quad (4.10.)$$

Avec ε_{moy} le taux de gaz moyen dans le panache de bulle.

Ainsi lorsque l'on cherche l'optimum, l'épaisseur de la couche limite est égal à l'épaisseur de catholyte ou anolyte ($\delta = h$). Ainsi, les bulles ne peuvent plus se diffuser suffisamment dans le sens latéral (axe des x). Donc la taille de bulle augmente le taux de gaz dans le panache de bulle.

$$Re_{V_G} = 5.5\ Fr_{V_G} = 2.57\ 10^{7}\ \ h^* = 7.5\ 10^{-2}$$

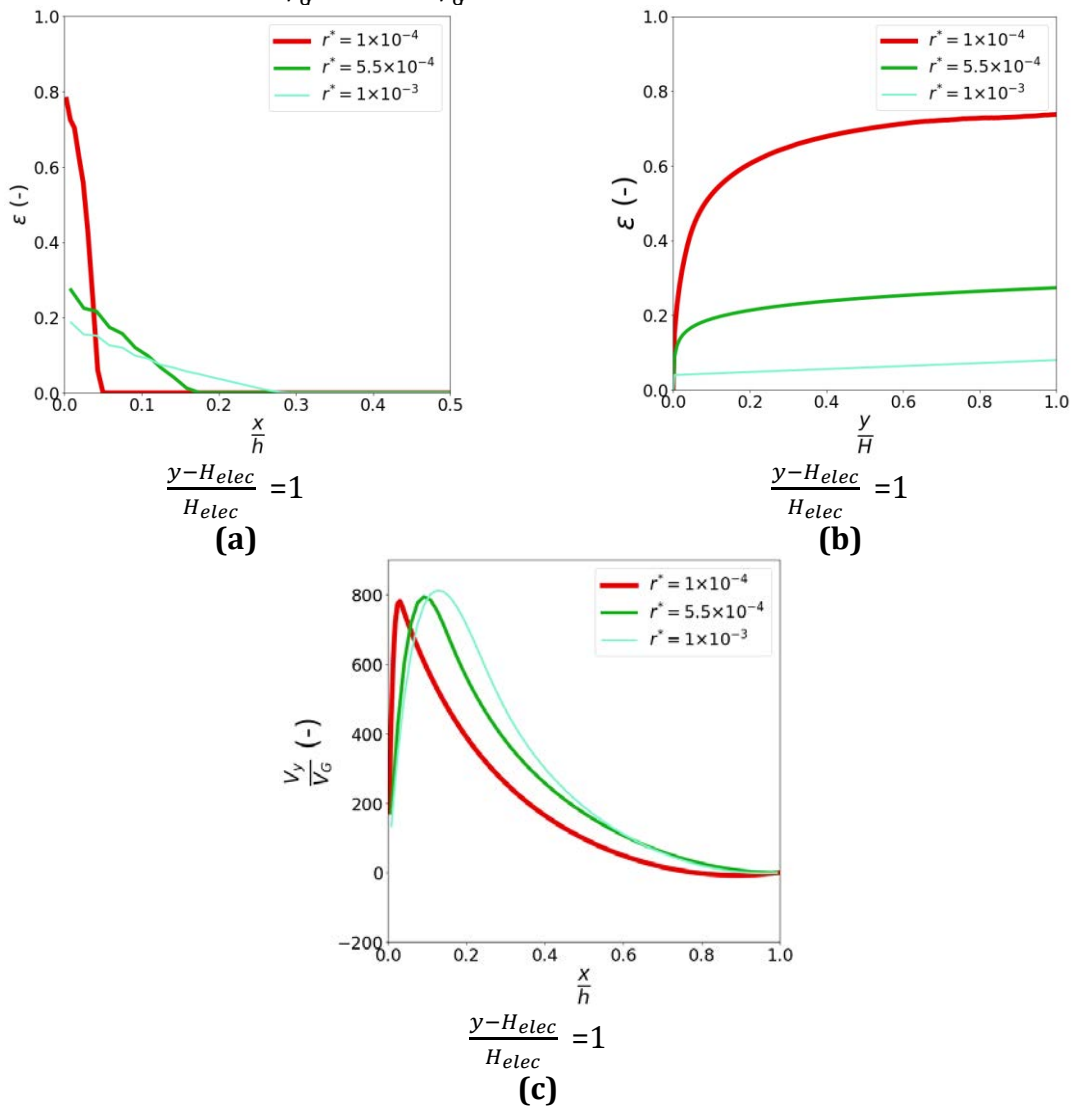


Figure 4.8: Étude de la sensibilité de (a) du taux de gaz en fonction de x, (b) du taux de gaz en fonction de y et (c) de la vitesse ascendante du liquide à y=H_{elec} et pour différent r^* (bleu clair pour r^*=1 10^{-3}, vert pour r^*=5.5 10^{-4} et rouge pour r^*=1 10^{-4}) et avec Re_{V_G} =5.5, Fr_{V_G}=2.57 10^{7} et h^*=7.50 10^{-2}

$Re_{V_G} = 7.125\ Fr_{V_G} = 5\ 10^4\ \sigma^* = 2.62\ 10^{-12}$

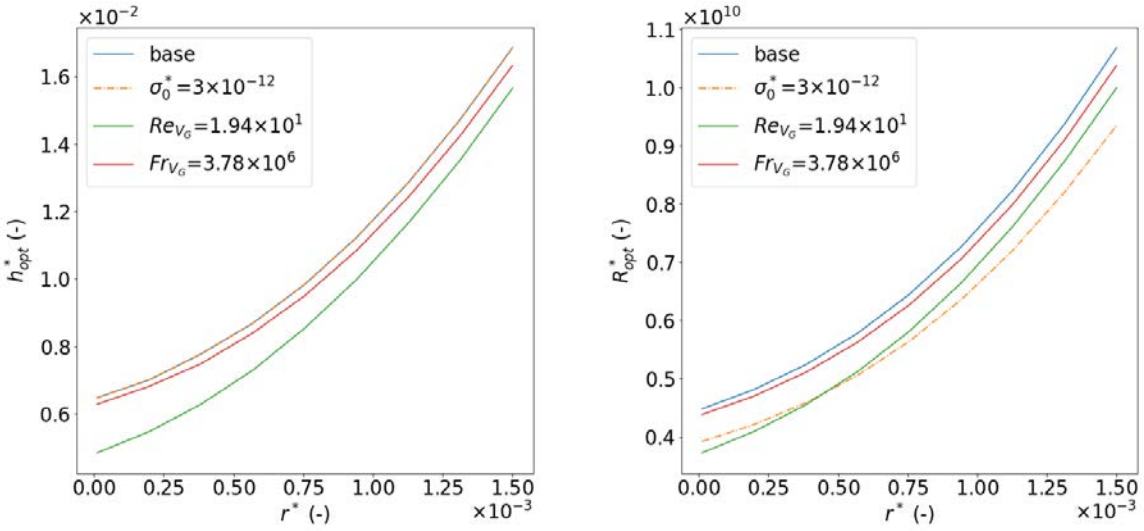


Figure 4.9: Étude de la sensibilité de (a) de la demi-épaisseur optimale et (b) de la résistance optimale en fonction de r^*

3.4 Étude de la sensibilité à σ_0^*

Dans les sections précédentes, on a pu voir que σ_0^* n'avait aucune incidence sur la demi-épaisseur optimale. Ainsi dans cette section, nous observerons l'effet de σ_0^* sur la résistance adimensionnelle. Sans surprise, augmenter la conductivité adimensionnelle permet de diminuer drastiquement la résistance adimensionnelle. La sensibilité à ce nombre est beaucoup plus importante que tous les autres et notamment de Re_{V_G}. σ_0^* est fonction croissante de la viscosité et pour un $R^*{}_{opt}$, il est préférable d'avoir une viscosité faible. Il est aussi important de noter que σ_0^* décroit avec H.

$$\sigma_0^* = \frac{\sigma_0\ \mu_L}{H_{elec}^2}\left(\frac{z\ F\ \rho_G}{M_G}\right)^2 \tag{4.11.}$$

$$R^* = \frac{R\ H_{elec}}{\mu_L}\left(\frac{M_G}{z\ F\ \rho_G}\right)^2 \tag{4.12.}$$

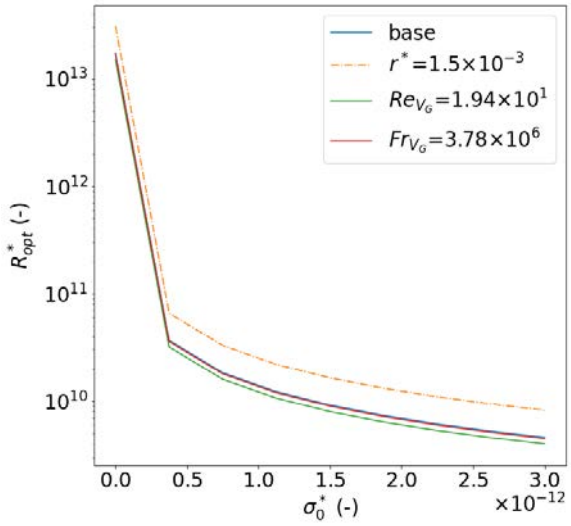


Figure 4.10: Évolution de la résistance adimensionnelle optimale R^*_{opt} en fonction de la conductivité adimensionnelle σ_0^*

3.5 Étude de la sensibilité aux paramètres dimensionnels

Afin d'observer l'effet des différents paramètres sur la performance de l'électrolyse, le réseau neuronal artificiel a été utilisé pour prédire le taux de gaz ε et la résistance ohmique de l'électrolyte R. Nous avons donc réalisé un plan d'expérience factoriel fractionnaire (*Design Of Experiment* ou DOE). Le DOE utilisé est un "un facteur à la fois" (*one factor at a time* OFAT), qui se réfère à la courbe des valeurs minimales des paramètres (en rouge). Dans toutes les autres courbes, un seul paramètre parmi (T, Y, j, H_{elec} et h) passe de la valeur minimale à la valeur maximale pour évaluer l'effet de chacun sur le taux de gaz et la résistance ohmique de l'électrolyte. Le Tableau 4.2 donne le minimum et le maximum des différents paramètres. Le rayon d'une bulle est fixé à 25µm. Comme l'ANN ne peut pas évaluer le taux de gaz pour r^* supérieur à 1.5 10^{-3}, la hauteur d'électrode H_{elec} a été fixée entre 5 10^{-2} et 10^{-1} m.

Tableau 4.2: Minimum et maximum des paramètres explorés pour l'analyse de sensibilité

Variables	Min	Max
T (K)	293	363
Y (-)	0.2	0.3
h (m)	4 10^{-4}	10^{-3}
H_{elec} (m)	5 10^{-2}	10^{-1}
j (A m^{-2})	10^3	10^4
p (bar)	1	30

Les résultats des prédictions sont représentés dans les Figure 4.11 à Figure 4.14. Dans la Figure 4.11 (a) et la Figure 4.11 (b), on peut observer que la pression diminue

pour tous les cas la taux de gaz ε_{ANN} au moins jusqu'à 5 bar et la résistance ohmique R. Cependant, le réseau neuronal artificiel prédit que la résistance ohmique atteint un plateau autour de 10 bar pour la plupart des cas. Dans le cas où H_{max}=10cm, la valeur minimale est obtenue près de 5 bar mais le taux de gaz augmente à nouveau après cette limite. Plusieurs explications peuvent être apportées :

- Augmenter Fr_{VG} et Re_{VG} diminue la fraction de gaz or augmenter la pression augmente Fr_{VG} et diminue Re_{VG}. Les effets de ces paramètres rentrent en compétition. Il est possible que le réseau de neurone représente mal cette compétition
- Le diamètre de la bulle diminue en fonction de la pression. La sensibilité à ce paramètre n'est pas peut-être pas assez bien décrite.

Dans ce cas, la fraction de masse Y et la température T semblent avoir peu d'effet sur le taux de gaz mais ont des effets plus importants sur la résistance.

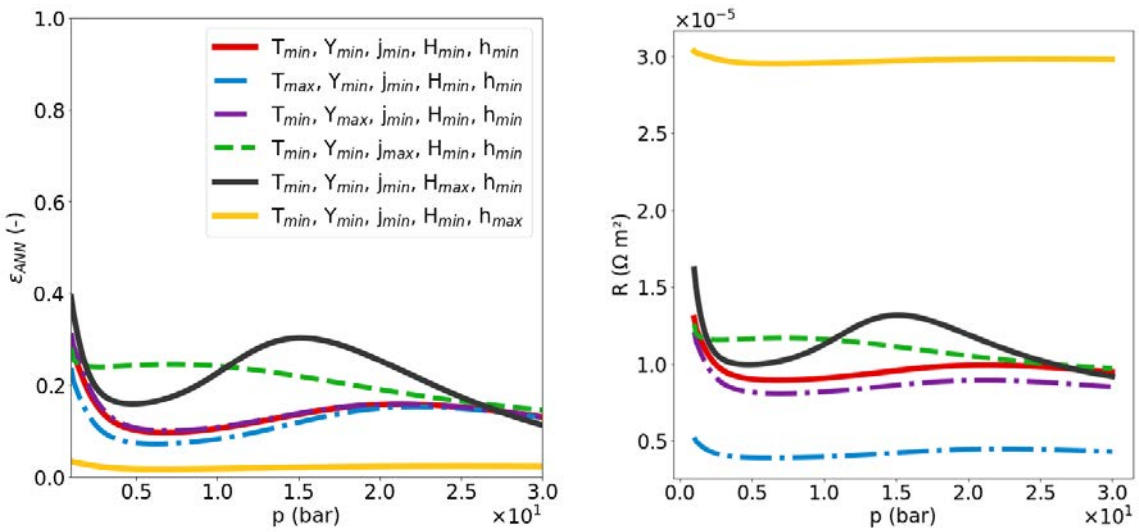


Figure 4.11: Taux de gaz ε_{ANN} (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de la pressure sur l'intervalle 1 à 30 bar

Sur la Figure 4.12 (a), on peut clairement voir que l'épaisseur de l'électrolyte a une grande influence sur le taux de gaz. En diminuant l'épaisseur de l'électrolyte h de quelques centaines de micromètres, la fraction de gaz augmente brusquement de 0.1 à 0.6. L'existence d'un optimum est donc expliquée. Dans la Figure 4.12 (b), l'optimum de l'épaisseur de l'électrolyte h_{opt} peut être observé. Cet optimum dépend principalement de la hauteur de l'électrode H_{elec} et de la pression p. La pression réduit le rayon de la bulle

r et diminue ainsi l'épaisseur optimale de l'électrolyte. Augmenter la hauteur de l'électrode signifie augmenter le débit de gaz injecté afin d'augmenter le taux de gaz et la résistance ohmique de l'électrolyte.

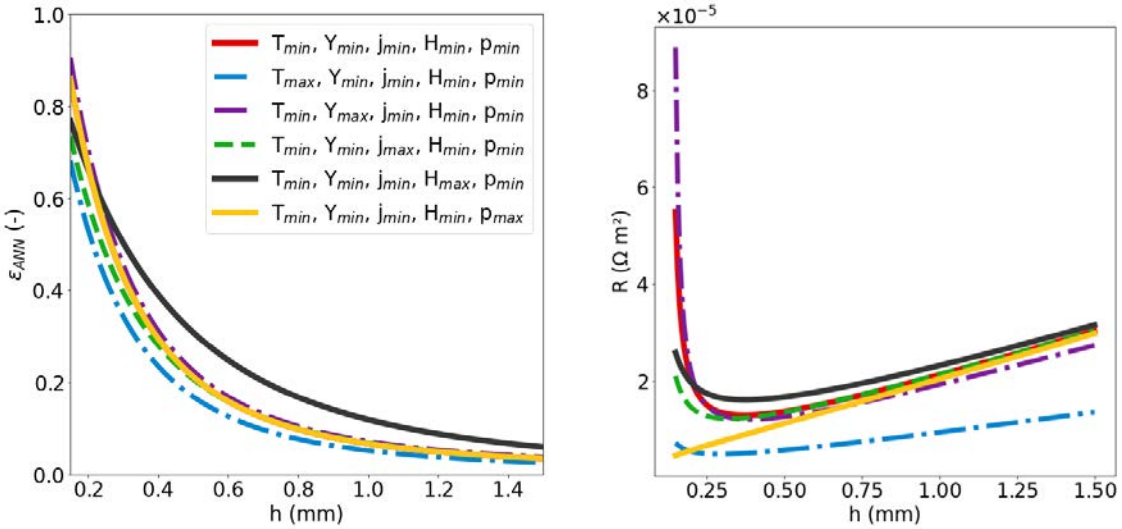


Figure 4.12: Taux de gaz ε_{ANN} (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de l'épaisseur d'électrolyte h entre 0.3 et 1.5mm

Sur les Figure 4.13 (a-b), on peut observer que la densité de courant augmente le taux de gaz jusqu'à 1500 A m-2 et atteint un plateau. La valeur du plateau dépend de la géométrie de la cellule, en particulier du rapport épaisseur de l'électrolyte/hauteur de l'électrode. Cependant, la viscosité cinématique ν semble également jouer un rôle.

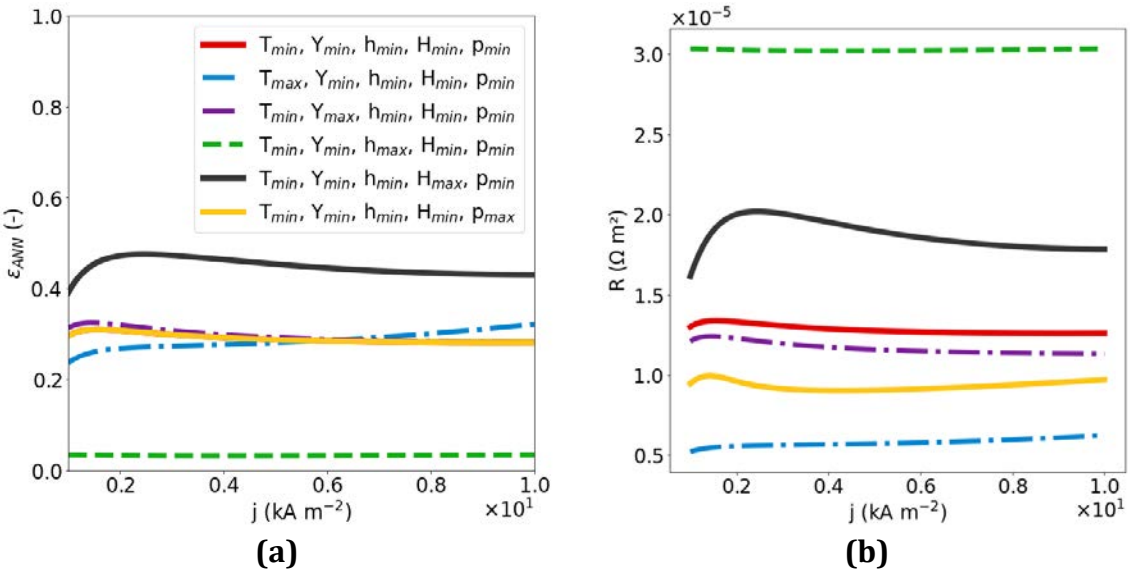
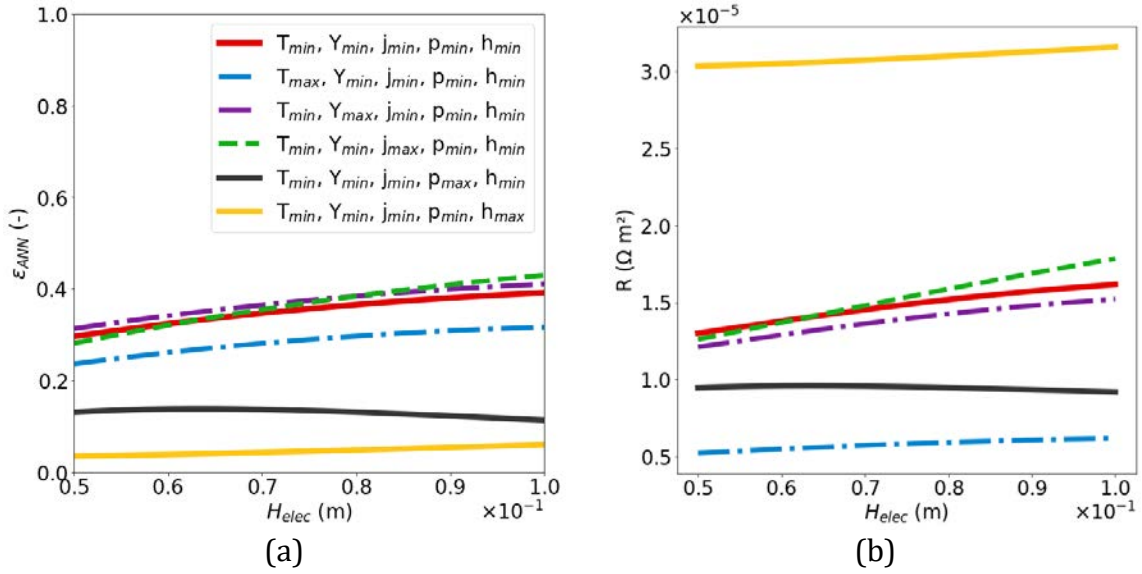


Figure 4.13: Taux de gaz ε_{ANN} (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de la densité de courant j entre 1 et 10 kA m^{-2}

Sur les Figure 4.14 (a-b), on peut voir l'effet de H_{elec}. L'effet que l'on devrait observer est que plus la hauteur d'électrode est grande, plus il y a de gaz qui s'accumule (plus le taux de gaz est grand). A part pour le cas où p=p_{max}, on voit que cet effet est retrouvé. L'effet est moins fort pour h=h_{max} car le taux de gaz moyen reste plus faible et n'augmente rapidement pour une grande épaisseur d'électrolyte.



(a) (b)

Figure 4.14: Taux de gaz ε_{ANN} (a) et résistance ohmique R (b) en fonction de la hauteur d'électrode H_{elec} entre 5 et 10 cm

En conclusion, le réseau de neurones donne la sensibilité à tous les paramètres, même si pour certains cas les résultats sont surprenants. En effet, l'augmentation de la pression doit strictement diminuer le taux de gaz et la fraction de gaz ε doit toujours augmenter en fonction de la hauteur de l'électrode. Cependant, même si les sensibilités sont strictement respectées, l'approche du réseau neuronal permet de gagner beaucoup de temps de calcul. En effet, pour entraîner le RNA, 65 évaluations CFD ont été nécessaires (correspondant à environ 20h de calcul sur un processeur Intel Core i7-6700HQ @2.60 GHz). Pour réaliser les Figure 4.11 à Figure 4.14, il faut réaliser au moins 480 évaluations correspondant à environ 30 secondes de calcul sur l'ANN et 160 heures de calcul sur le CPU en utilisant le code CFD. De plus, l'algorithme génétique nécessite au minimum 500 évaluations, de sorte que l'optimisation prendrait 167 heures de CPU si le code CFD est utilisé contre 30 secondes de CPU en utilisant le RNA.

4 Optimisation de l'algorithme génétique

Dans cette section, nous allons analyser l'algorithme génétique en prenant en compte les phénomènes diphasiques (contrairement à l'étude de validation du Chapitre 3). Le but de cette étude est de régler les paramètres d'évolutions (k_{gen}, k_{pop}, p_m, p_c) pour obtenir les meilleures performances de l'algorithme génétique. Dans cette étude, les hypothèses suivantes sont utilisées :

- IC_s=800 € m^{-2}
- EC=17c€ kWh^{-1}
- b_{an}=b_{cath}=0.15 V dec-1
- R_{memb}=3.23 10^{-5} Ohm m2
- r=25 10^{-6} m

La Figure 4.15 présente une évolution parfaite composé par trois phases. Ces phases ont été introduites dans la section précédente. Les paramètres d'évolutions (k_{gen}, k_{pop}, p_m, p_c) doivent être choisis de manière à maximiser l'adaptations maximale finale (coût d'hydrogène minimale) tout en minimisant le temps de l'optimisation et en se rapprochant au maximum d'une « évolution parfaite ». De manière générale, un des indices qui permet de savoir si les paramètres d'évolutions sont corrects pour un problème donné est la dynamique de l'évolution. Une évolution parfaite, comme représenté sur la Figure 4.15, est découpée en 3 phases : la phase d'exploration, la phase d'exploitation et la phase de convergence. La phase d'exploration, dont l'importance relative par rapport à k_{gen} peut varier entre 10% et 30%, se caractérise par une rapide augmentation de l'adaptation moyenne et maximale. Ensuite pour la deuxième phase, qui représente la phase la plus importante en nombre de génération, l'adaptation moyenne et maximale continue d'augmenter mais avec une dynamique plus faible. Enfin, la phase de convergence, qui ne doit pas représenter plus de 30% de k_{gen}, se caractérise par une stagnation de l'adaptation maximale et d'une convergence de l'adaptation moyenne vers celle-ci. La valeur finale maximale et moyenne de l'adaptation ainsi que l'écart entre ces deux adaptations varient en fonction des trois paramètres d'évolution. Ainsi, diverses études de sensibilités ont été menées afin de trouver les paramètres optimums sur un problème dont la solution est déjà connue.

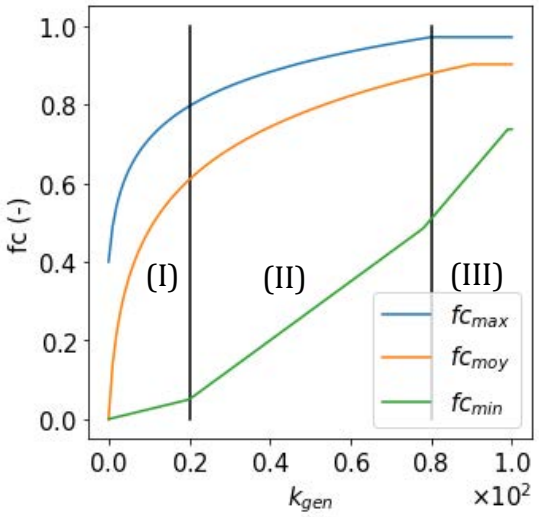


Figure 4.15: « Évolution parfaite » (I) est la phase d'exploration, (II) la phase d'exploitation, (III) la phase de convergence

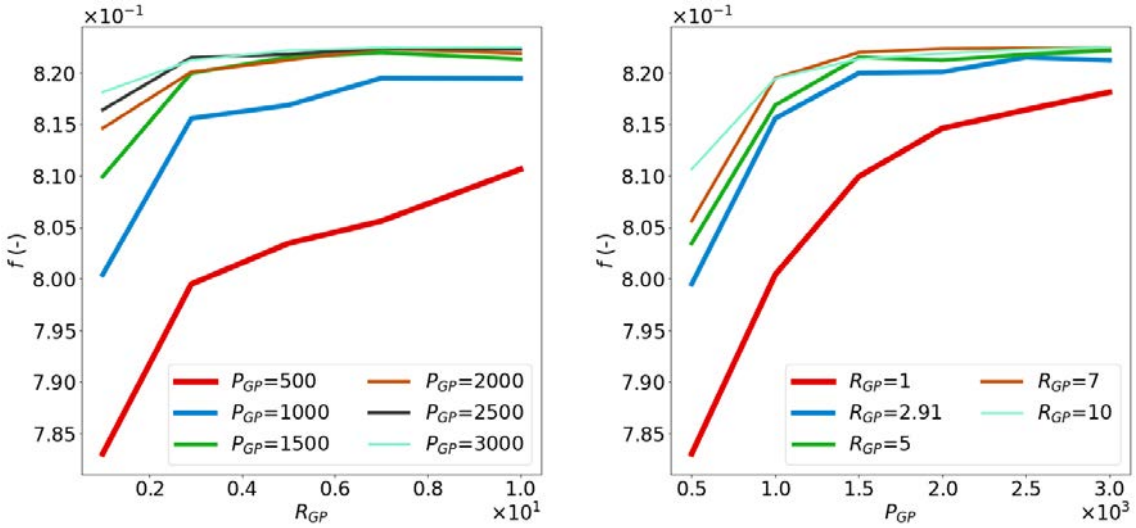
4.1 Impact du nombre de génération k_{gen}du nombre d'individu k_{pop}

La première étude a pour objectif de permettre de déterminer les valeurs optimales du nombre d'individu par génération et du nombre de génération. Un plan d'expérience numérique (Tableau 4.3) a été mené en faisant varier les deux paramètres P_{GP} et R_{GP}. Le P_{GP} représente le produit du nombre de génération par le nombre d'individu par génération, ainsi il caractérise le nombre d'évaluation totale. Plus ce paramètre est grand, plus l'évolution durera longtemps. Le R_{GP}, (le ratio de k_{gen} sur k_{pop},) quant à lui, permet de choisir le niveau de parallélisme de l'algorithme génétique. Le critère d'optimisation de cette étude est le compromis entre les résultats d'adaptation et le temps d'évolution.

Tableau 4.3: Plan d'expérience pour les deux paramètres adimensionnels P_{GP} et R_{GP}

			P_{GP}					
			500	1000	1500	**2000**	2500	3000
R_{GP}	1	k_{pop}	22	32	38	44	50	54
		k_{gen}	23	31	40	45	50	56
	3	k_{pop}	13	19	23	26	29	32
		k_{gen}	38	53	66	76	85	93
	5	k_{pop}	10	14	17	20	22	24
		k_{gen}	50	70	87	100	112	122
	7	k_{pop}	8	12	15	**17**	19	21
		k_{gen}	59	84	102	**118**	132	145
	10	k_{pop}	7	10	12	14	16	17
		k_{gen}	71	100	123	141	158	173

Les résultats qui nous intéressent vraiment, la meilleure forme finale, sont résumés dans la Figure 4.16 (a) qui montre que pour tout R_{GP}, il est nécessaire de choisir un P_{GP} d'au moins 1500 mais pour un R_{GP} de 1. Cependant, dans la Figure 4.16 (b), on observe vraiment une stagnation de la valeur d'aptitude de P_{GP}=2000 et R_{GP}=7. Si P_{GP} =3000, le R_{GP}nécessaire est d'environ 3, et ce R_{GP} augmente lorsque P_{GP} diminue. Nous pouvons donc conclure que le réglage optimal P_{GP} =2000 est nécessaire pour un R_{GP}=7. Si un P_{GP}plus grand est disponible (c.à.d si plus de temps CPU est disponible), alors nous devrions diminuer R_{GP}à 3 pour P_{GP} =3000. Cela revient à augmenter le nombre d'individus dans la population, c'est-à-dire à profiter des ressources pour augmenter le parallélisme, qui peut être amélioré matériellement en utilisant des multiprocesseurs. Nous choisissons donc k_{gen} =118 et k_{pop}=17.



(a) (b)

Figure 4.16: Résultat de l'étude de la sensibilité de l'adaptation au (a) R_{GP} et (b) P_{GP}

4.1 Impact de la probabilité de mutation p_m

La probabilité de mutation $p_m$est importante pour le tirage initial de la population, la phase d'exploration et l'agitation génétique tout au long de l'évolution. Si $p_m$est trop faible, aucun nouveau matériel génétique n'est trouvé, et si elle est trop élevée, elle est perturbatrice et prévient la conservation de bonnes solutions. Nous étudions ici son impact sur les adaptations.

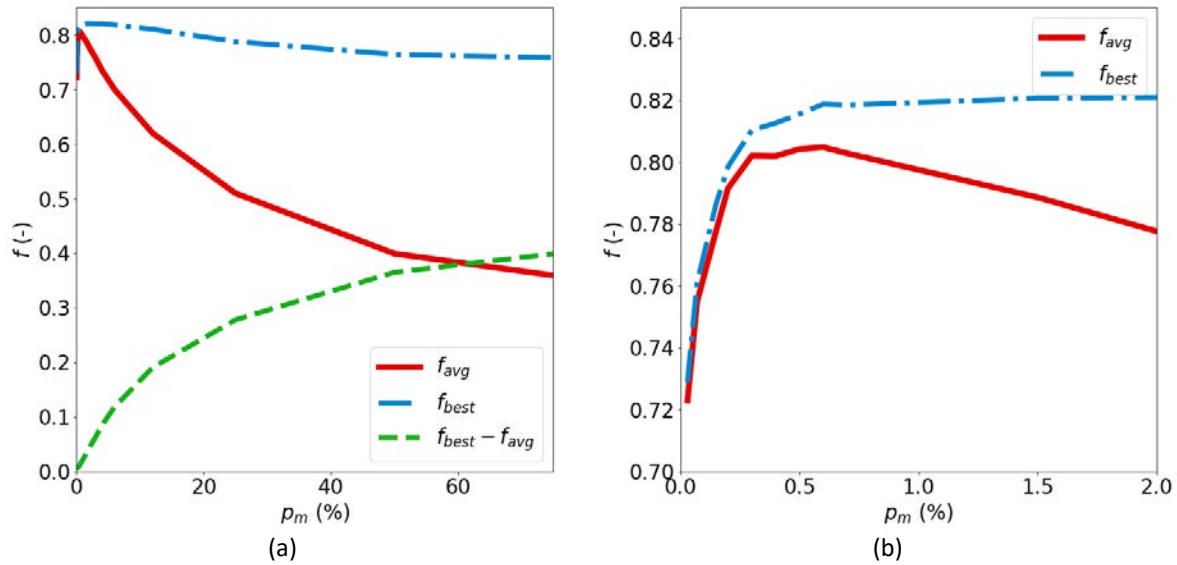


Figure 4.17: Résultat de l'étude de la sensibilité de l'adaptation à la probabilité de mutation p_m

Au départ, p_m a été fixé à 1.55 %, comme le recommande Chocron [4]. Afin de réfuter ou d'affirmer ce choix, une étude de sensibilité basée sur p_m a été réalisée. Afin de n'observer que l'effet opérateur de la mutation, l'élitisme a été désactivé (c'est-à-dire le fait que le meilleur individu est toujours réinjecté dans la population). Les résultats des évolutions sont présentés dans la Figure 4.17. L'aptitude maximale augmente de 0 à environ 0,5 %, puis atteint un plateau allant jusqu'à 2 % et diminue ensuite progressivement. Pour p_m= [0,5-2]%, il y a un léger pic à p_m=0,7 %. Cependant, la différence entre la valeur de la forme physique à p_m=0.7 % et 1.5 % est très faible. Le choix de p_m recommandé par Chocron est donc pertinent dans la mesure où nous nous concentrons sur la meilleure forme physique.

4.2 Détermination de la topologie de la fonction

La topologie de la fonction d'adaptation permet d'obtenir des résultats plus ou moins bons. Il est crucial de choisir une fonction d'adaptation adaptée au problème. La fonction d'adaptation utilisée jusqu'à présent est une fonction inverse et donc sélective. On parle de sélectivité car les plus mauvais individus (ou proposition de conception) sont fortement discriminés alors que les autres sont sélectionnés. La présente étude cherche à déterminer si la sélectivité est adaptée au problème. Donc, une fonction d'adaptation avec une plus grande sélectivité (f_1) ainsi qu'une avec une avec une sélectivité modérée (f_2) et faible sélectivité (f_3) ont été choisies (Figure 4.18) et comparée.

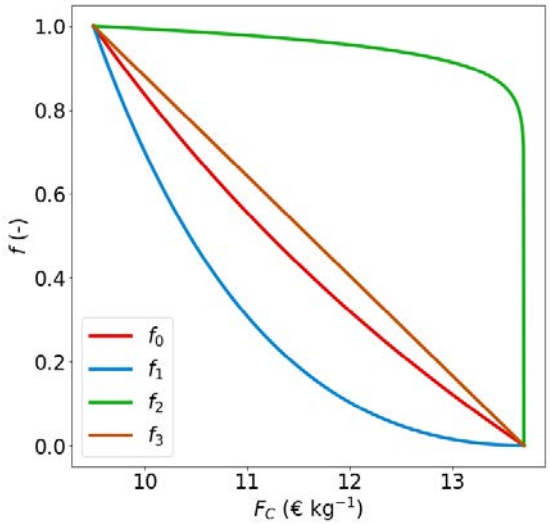


Figure 4.18: Évolution de la fonction d'adaptation f_0, f_1, f_2, f_3 en fonction de F_C

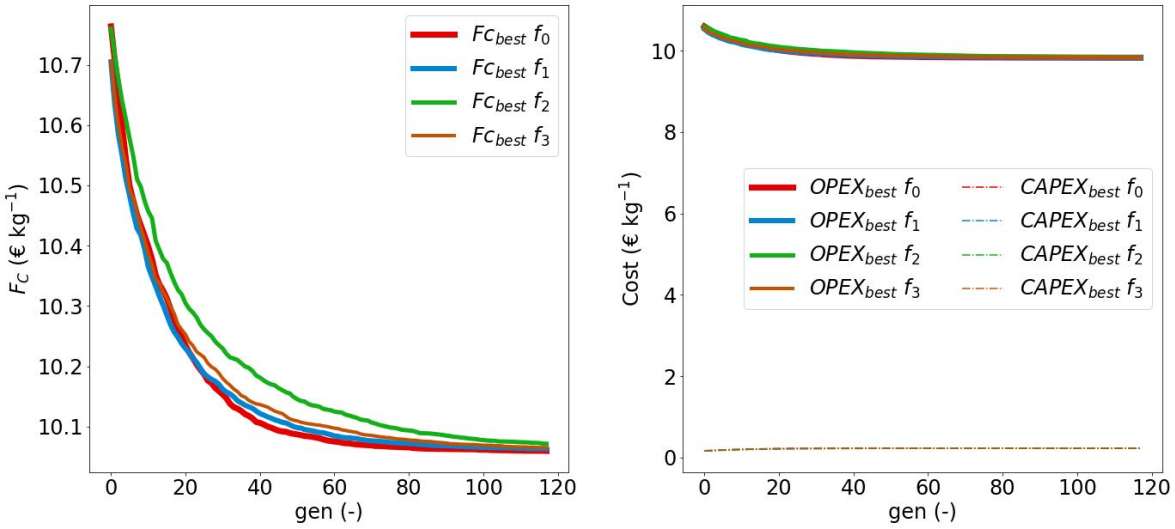
$$f_0 = A\frac{F_{c\,min}}{CAPEX + OPEX} + B \tag{4.13.}$$

$$f_1 = {f_0}^2 \tag{4.14.}$$

$$f_2 = \left(\frac{F_{c\,max} - F_c}{F_{c\,max} - F_{c\,min}}\right)^{\frac{1}{20}} \tag{4.15.}$$

$$f_3 = \frac{F_{c\,max} - F_c}{F_{c\,max} - F_{c\,min}} \tag{4.16.}$$

Les résultats de l'étude présentés dans la Figure 4.19 (ici les coûts sont directement comparés) montrent que la fonction de fitness n'influence pas la valeur des coûts mais la dynamique du changement. On peut voir que la fonction de fitness précédemment choisie reste la meilleure fonction.

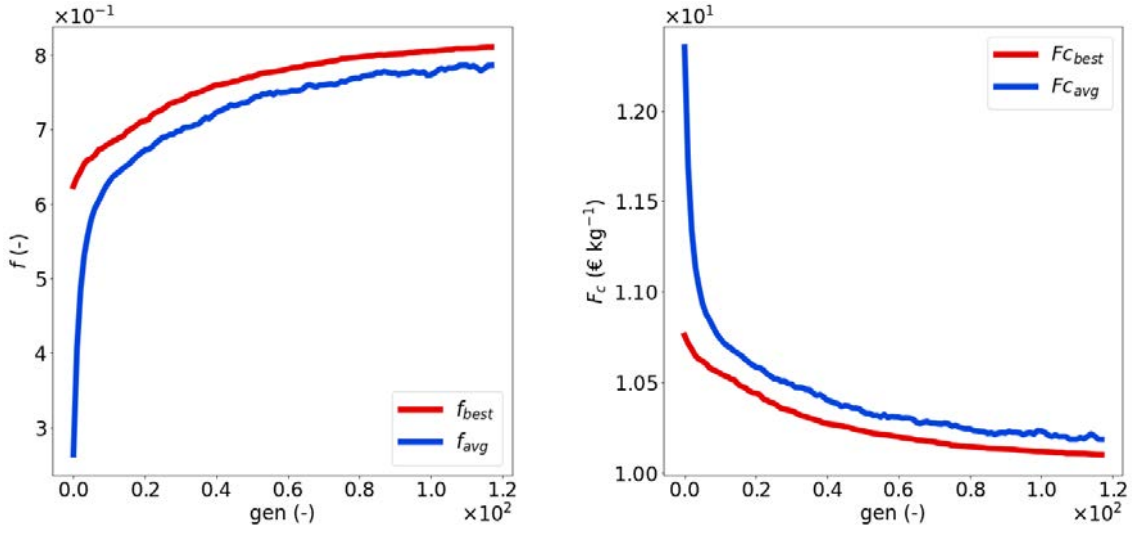


(a) (b)

Figure 4.19: (a) CAPEX et OPEX et (b) coût total de l'hydrogène en fonction des génération pour f_0, f_1, f_2, f_3

4.3 Choix final des paramètres d'évolution

Dans la Figure 4.20, les paramètres d'évolution sont ceux qui viennent d'être définis. On observe sur la courbe de l'adaptation moyennée sur 100 évolutions que la phase d'exploration s'arrête à gen=10, suivie par la phase d'exploitation qui se termine à gen=90. Cette fois, nous observons une phase de convergence (gen=90 à 117) où f_{avg} stagne juste en dessous de f_{best} qui augmente légèrement. L'écart de convergence entre f_{best} et f_{avg} n'est que de 3% de la valeur f_{best}, comme prévu dans l'AG canonique (<5%).



(a) **(b)**

Figure 4.20: (a) Fonction d'adaptation (b) et coût total de l'hydrogène en fonction des générations pour (k_{gen}=118, k_{gen}=17, p_m=0.5%)

En conclusion, nous pouvons considérer que ces paramètres d'évolution sont validés. Finalement, les paramètres d'évolution sont résumés dans le Tableau 4.4. Ces paramètres d'évolution permettent d'obtenir le jeu de DP optimal résumé dans le Tableau 4.5. Le choix d'une faible pression s'explique par le fait que la sensibilité de la surface écranté par les bulles par rapport à la pression n'a pas été prise en compte et aussi par le fait que le taux de gaz reste relativement faible. Ainsi, l'effet bénéfique de la pression sur les surtensions induites par les bulles est inférieur à l'effet néfaste de la pression sur la tension réversible. Donc, la pression augmente la tension de cellule.

. Les principaux résultats sont la différence d'épaisseur du catholyte et de l'anolyte et la hauteur des électrodes. En raison de la présence de gaz, il n'est pas possible de choisir l'épaisseur minimale de l'électrolyte. La hauteur des électrodes est fixée à la valeur minimale disponible. Il y a deux fois plus de gaz injecté dans le catholyte que dans l'anolyte. Ainsi, l'épaisseur du catholyte h_{H2} est supérieure à celle de l'anolyte h_{O2}. Plus la hauteur de l'électrode est faible, moins il y a de gaz injectés, ce qui se traduit par une fraction de vide plus faible. La pression reste à 1 bar.

Tableau 4.4: Paramètres d'évolution optimum

	Value
k_{pop}	17
k_{gen}	118
p_c	50%
p_m	0.5%
R_{GP}	7
P_{GP}	200

Le choix d'une faible pression s'explique par le fait que la sensibilité de la couverture de surface par rapport à la pression n'a pas été prise en compte. Ainsi, à une densité de courant relativement faible, l'effet de pression augmente la tension de la cellule.

Tableau 4.5: Paramètre de conception optimum pour IC_s=800 € m $^{-2}$, EC=0.17 € kWh^{-1}, R_{memb}=3.25 Ohm m^2, r=25µm

	Valeur
h_{H2}(m)	3 10^{-4}
h_{O2} (m)	2 10^{-4}
H_{elec}(m)	5 10^{-2}
j (A m^{-2})	1000
Y (-)	0.2
T (K)	350
p (bar)	1
$CAPEX$ (€ kg $^{-1}$)	0.22
$OPEX$ (€ kg $^{-1}$)	9.85
F_c (€ kg $^{-1}$)	10.07

5 Optimisation de la cellule d'électrolyse

Dans cette section, nous allons tout d'abord comparer une solution initiale à une solution optimisée. Cette solution initiale est construite à partir de l'étude Nagai *et al.* [9] où l'écart inter-électrode optimal est autour de 1.5mm. Ensuite, nous allons étudier la sensibilité du phénotype (coût total F_C, fonction d'adaptation f) et du génotype (paramètres de conception DP).

5.1 Comparaison à une solution naïve

La Figure 4.21 présente l' $OPEX$, $CAPEX$ et le coût total F_c de l'hydrogène d'un électrolyseur ayant les caractéristiques suivantes : h_{H_2}= h_{O_2}=1.5 mm, H_{elec} = 10 cm, p = 1 bar, T = 353 K, Y = 0.30, b_{an} =0.15 V dec^{-1}, b_{cath} =0.15 V dec^{-1}, IC = 14 000 € m^{-2} and EC = 0.17 € kWh^{-1}. On appellera cette proposition : solution naïve. Pour cette solution, l'optimum de densité de courant est de 2923 A m^{-2} et le coût minimal est de 12.48 € kg^{-1}.

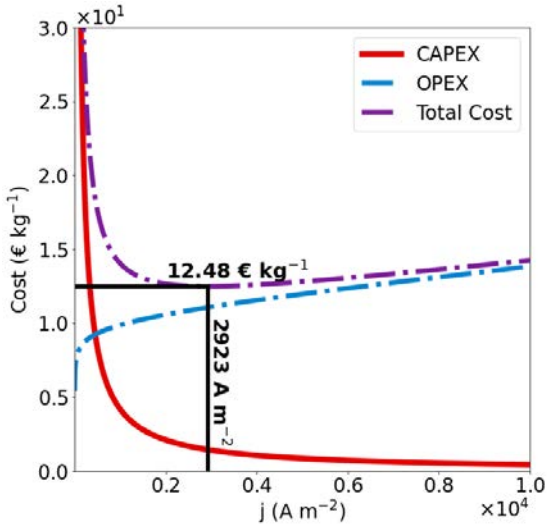


Figure 4.21: CAPEX, OPEX et coût total de l'hydrogène pour une cellule électrochimique avec h_{H_2}*=* h_{O_2}*=1.5 mm,* H_{elec} *=10 cm, p = 1 bar, T = 298 K, Y = 0.30,* b_{cath} *=0.15 V dec-1,* b_{an} *=0.15 V dec-1, r=25 µm,*IC_s*= 14 000 € m-2 and EC= 0.17 € kWh-1*

En prenant les mêmes hypothèses et les paramètres d'évolutions optimum, nous obtenons l'adaptation moyennée de la Figure 4.21 (a) et le coût total moyenné (b). L'évolution est terminée autour de gen=97. Pour le coût total, on voit que l'algorithme génétique permet de passer d'une population aléatoire qui donne un coût de 13.2 € kg^{-1} à une population moyenne qui donne un coût autour de 12.4 € kg^{-1}. En ce qui concerne le meilleur individu, le coût passe de 12.70 € kg^{-1} à 12.30 € kg^{-1}.

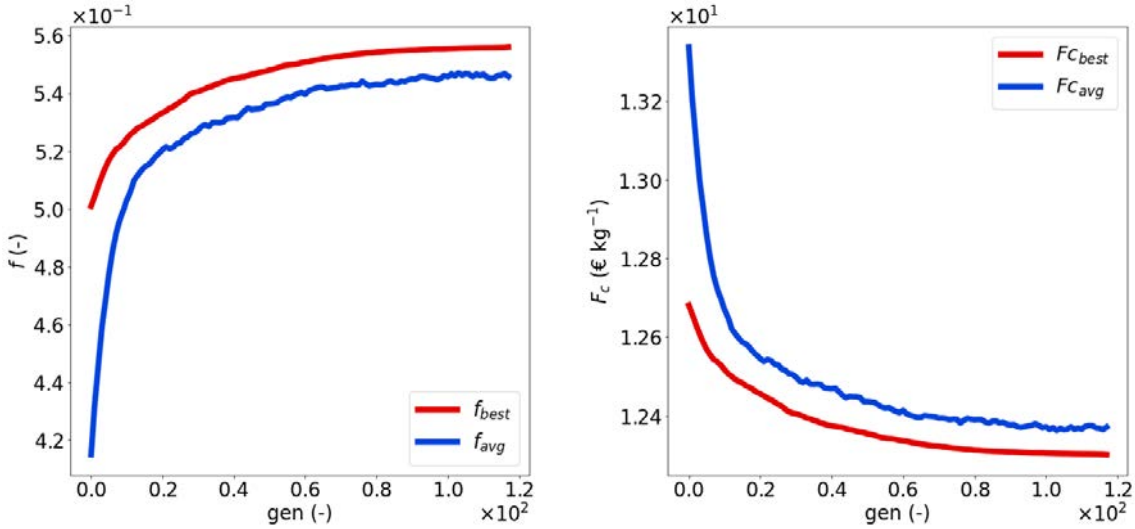


Figure 4.22: Adaptation (a) et fonction de coût (b) moyennée sur 100 évolutions en fonction des évolutions avec k_{gen}*=118,* k_{pop}*=17,* p_m*=0.5% (*IC_s*=14 000 € m-2, EC=0.17 € kWh-1,* b_{an} *=* b_{cath} *=0.15 V dec-1)*

Tableau 4.6 résume les DP des trois solutions (l'initiale, l'optimisée et celle avec IC_s=800 € m^{-2}) ainsi que leur coût optimal. On observe que, pour toute les solutions

optimisées (qu'importe le IC_s), l'algorithme détermine que la hauteur d'électrode H_{elec} optimale est la plus petite disponible (5 cm). En effet, plus la hauteur est faible moins il y a de gaz qui s'accumule. En ce qui concerne les épaisseurs d'électrolyte (h_{O2} et h_{H2}), du fait que IC_s augmente la densité de courant optimale, on observe que l'algorithme préconise une épaisseur d'électrolyte à 400µm. Un autre résultat intéressant est que la fraction massique de KOH (Y) n'est pas à la valeur où elle permet une conductivité électrique optimale. Ainsi, la perte en conductivité électrique est compensée par la décroissance du taux de gaz permis par une plus faible viscosité cinématique ν. Cette optimisation permet de diminuer le coût de l'hydrogène de 0.18 € kg^{-1} (ce qui correspond à 1% du coût de la solution naïve) et une augmentation de la densité de courant de 290 A m^{-2} (10% d'augmentation).

Tableau 4.6: DP des solution naïve et optimum DP avec leur coût associé pour EC= 17 c€ kWh^{-1}, r=25µm et R_{memb}=3.23 10^{-5} Ohm m^2

	Initiale	**GA1**	**GA2**
IC_s (€ m^{-2})	14 000	14 000	800
h_{H2}(m)	1.5 10^{-3}	4 10^{-4}	3 10^{-4}
h_{O2} (m)	1.5 10^{-3}	4 10^{-4}	2 10^{-4}
H_{elec}(m)	1 10^{-1}	5 10^{-2}	5 10^{-2}
j (A m^{-2})	2923	3214	1000
Y (-)	0.3	0.23	0.2
T (K)	350	350	350
p (bar)	1	1	1
$CAPEX$ (€ kg^{-1})	1.42	1.30	0.22
$OPEX$ (€ kg^{-1})	11.06	11	9.85
F_c (€ kg^{-1})	12.48	12.30	10.07

On peut aussi observer qu'une diminution du IC_s de 13 200 € m^{-2} permet une diminution de 2.23 € kg^{-1}. Une étude de l'effet des paramètres économiques doit être mené afin de déterminer leur impact sur le coût.

Sur la Figure 4.23, on peut observer que les solutions optimisé et naïve sont très proches en termes de coût. Cependant, l'effet de l'optimisation de la résistance ohmique est observable à partir de 4000 A m^{-2}. La différence de prix augmente en fonction de la densité de courant jusqu'à atteindre 0.72 € kg^{-1} à 10^4 A m^{-2}.

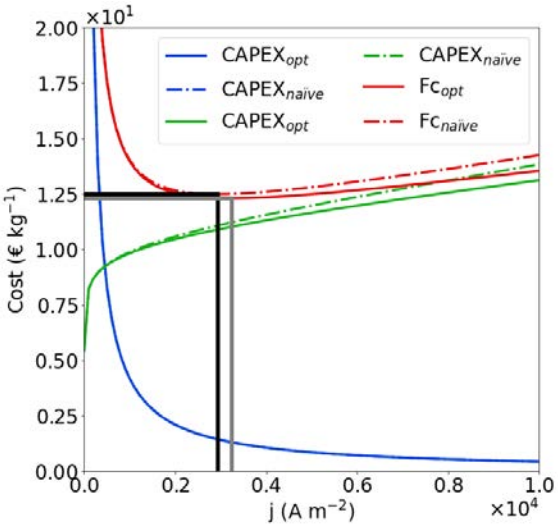


Figure 4.23: CAPEX, OPEX et $F_c$de la solution naïve (ligne en pointillée) et de la solution optimale (ligne pleine) en fonction de la densité de courant

On voit l'effet de l'optimisation sur les Figure 4.24 (a-b). Nous pouvons constater que la surtension ohmique est fortement diminuée. Dans la Figure 4.24 (b), on peut observer que le coût majeur de l'OPEX est principalement dû à la surtension d'activation et à la tension réversible. Les autres surtensions sont les mêmes car elles ne dépendent que de l'hypothèse.

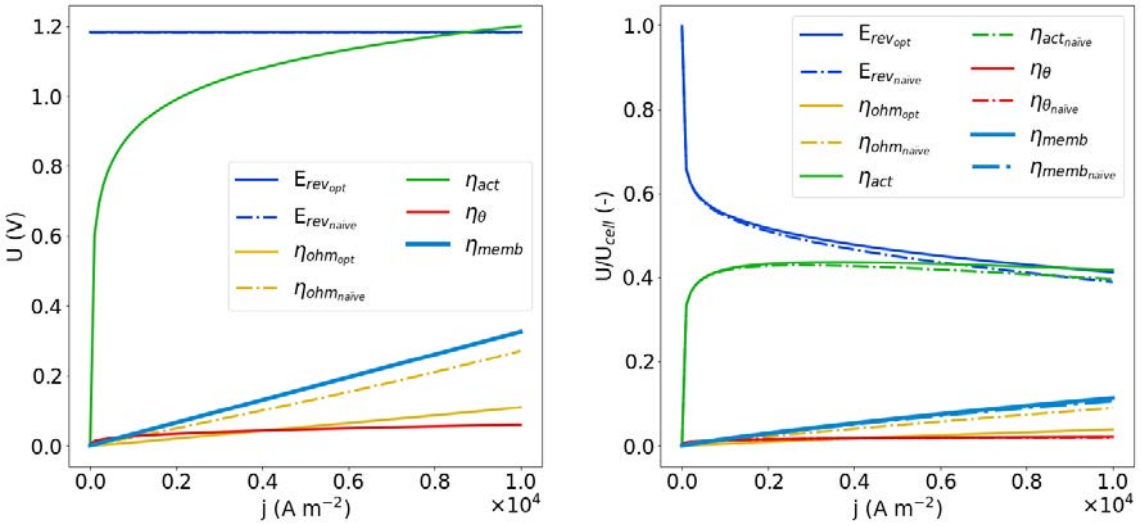


Figure 4.24: (a) La tension de cellule de la solution naïve (ligne en pointillé) et de la solution optimisé (line pleine) (b) Proportion des différentes surtensions dans la tension de cellule en fonction de la densité de courant

5.2 Impact des paramètres économiques

Nous avons vu tout le long de cette étude, notamment dans le Chapitre 1, que les paramètres économiques étaient très variables. Le coût de l'énergie est assez facilement déterminable, car tous les pays donnent un coût moyen de l'électricité. Si l'électrolyseur est connecté à un système autonome de production d'énergie (quelques panneaux solaires installés dans un lieu isolé), il suffit de diviser l'investissement par la production d'énergie que produire l'installation tout le long de sa vie. En ce qui concerne le coût d'électrolyseur ramené à la surface d'électrode (ici IC_s), il est beaucoup plus difficile d'obtenir une estimation car il dépend du type de fabrication, de la puissance etc. Pour ces deux cas, il est très intéressant de voir l'impact de ces paramètres sur le coût de l'hydrogène.

5.2.1 Sensibilité à l'investissement initial surfacique IC_s

Comme vu dans le chapitre 1 et 2, le coût d'investissement initial surfacique peut varier entre 800 € m^{-2} et 14 000 € m^{-2}. Le Tableau 4.7 donne les valeurs de coût d'électricité EC et du paramètre de Tafel $b_T = b_{an} + b_{cath}$ utilisé dans cette étude de sensibilité.

Tableau 4.7: Valeurs de EC et b_T pour l'étude de sensibilité à IC_s

	EC (€ kWh^{-1})	b_T (V dec^{-1})
-	0.17	0.14
+	0.3	0.2

Sans surprise, en augmentant IC_s, on obtient un hydrogène plus onéreux. La plus faible augmentation se fait pour EC=0.17 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} et de maximum avec une augmentation de 7.79 € kg^{-1} à 9.6 € kg^{-1} (ce qui équivaut à 1.81 € kg^{-1}). La plus forte augmentation est quant à elle observée pour EC=0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} avec une augmentation de 2.42 € (de 13.57 € kg^{-1} à 15.99 € kg^{-1}). L'évolution peut être assimilée à une évolution linéaire ainsi la sensibilité du coût à IC_s est entre 1.32 10^{-4} et 1.4 10^{-4} m^2 kg^{-1}. Il est intéressant de noter que plus IC_s augmente, plus l'importance relative du $CAPEX$ sur le coût total augmente.

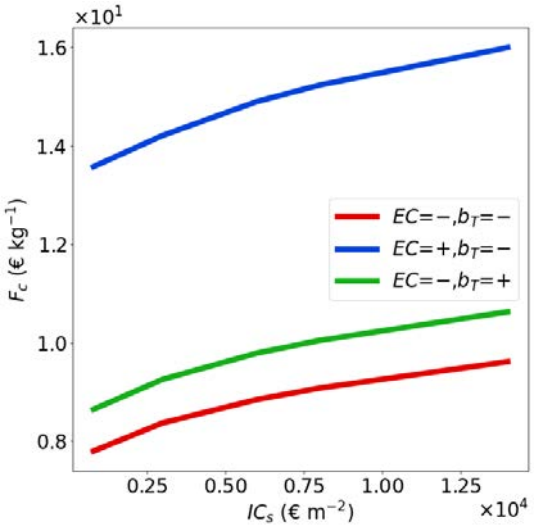


Figure 4.25: Fonction de coût F_c en fonction de IC_s pour EC =0.17 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour EC=0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour EC=0.17 € kWh-1 et b_T=0.20 V dec^{-1} (ligne vert)

En ce qui concerne l'évolution du chromosome optimale, la pression, la température et la fraction massique ne change pas en fonction de IC_s. Les paramètres qui changement le plus sont la densité de courant j, h_{O2}, h_{H2} et H_{elec}. La Figure 4.26 (a) montre l'évolution de la densité de courant en fonction de IC_s. On observe que la densité de courant augmente en fonction de ce paramètre. Ce résultat était attendu car plus l'électrolyseur coûte par unité de surface d'électrode plus il faut produire d'hydrogène pour rentabiliser l'électrolyseur pour compenser une trop petite surface ou alors un coût d'investissement initial trop élevé. On peut dès à présent noter que le coût de l'énergie diminue la densité de courant optimale. Cela s'explique par le fait que l'OPEX augmente plus rapidement en fonction de la densité de courant. Pour le cas où l'électricité coûte 0.30 € kWh^{-1}, on observe un plateau entre 800 et 3000 € m^{-2}, il est possible que ce plateau soit uniquement dû à la quantification du gène de la densité de courant qui autour de 100 A m^{-2}.

La Figure 4.26 (b) montre l'évolution de l'épaisseur de catholyte et d'anolyte adimensionnel en fonction de IC_s. Son évolution est une conséquence de l'évolution de la densité de courant. Globalement, plus la densité de courant augmente plus il faut que l'épaisseur d'électrolyte optimum soit grande. Il y a cependant une exception quand EC=0.30 kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1}, en effet les épaisseurs d'électrolyte pour IC_s 3000 € m^{-2} sont plus grandes que celles à 6000 € m^{-2} alors même que la densité augmente entre ces deux cas. Cela peut s'expliquer par une granularité trop grande du gène h_{O2} et h_{H2}.

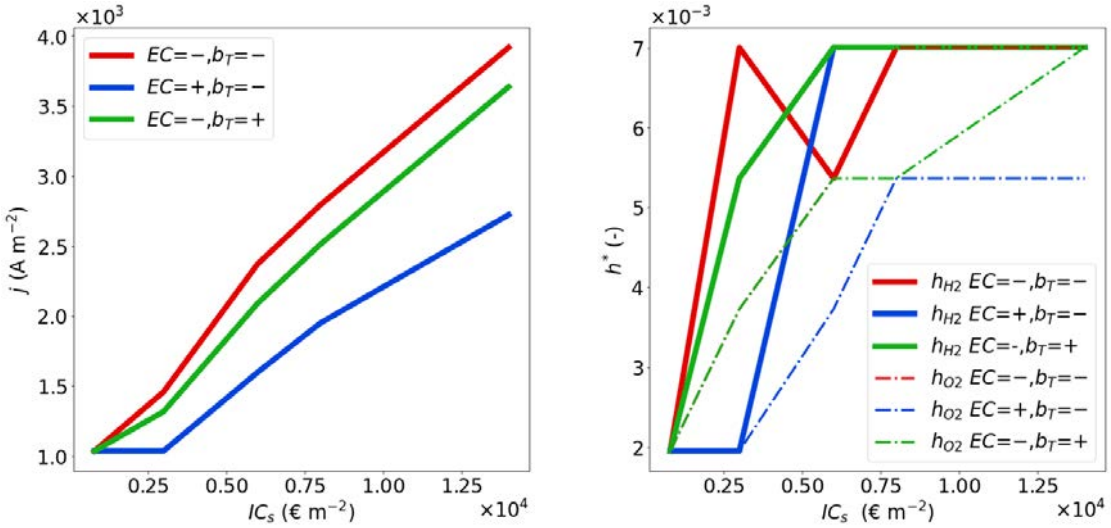


Figure 4.26: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle h^* (b) en fonction de IC_s pour EC =0.17 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour EC=0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour EC=0.17 € kWh-1 et b_T=0.20 V dec^{-1} (ligne vert)

5.2.2 Sensibilité au coût de l'électricité EC

Dans cette étude de sensibilité, le coût de l'électricité a été varié entre une valeur hypothétique de 0.10 € kWh^{-1} et 0.40 € kWh^{-1} qui correspond à de l'électricité produite par un panneau photovoltaïque. Le Tableau 4.8 donne les valeurs de coût d'électricité IC_s et du paramètre de Tafel $b_T = b_{an} + b_{cath}$ utilisé dans cette étude de sensibilité.

Tableau 4.8: Valeurs de IC_s et b_T pour l'étude de sensibilité à EC

	IC_s (k€ m^{-2})	b_T(V dec^{-1})
-	6	0.14
+	14	0.2

Là encore sans surprise, le coût de l'hydrogène augmente avec EC. Cette évolution linéaire est très importante. En effet, la sensibilité va de 46.62 kWh kg^{-1} pour IC_s=6 k€ m^{-2} et b_T=0.14 V dec^{-1} et 51.5 kWh kg^{-1} pour IC_s=6 k€ m^{-2} et b_T=0.20 V dec^{-1}.

En ce qui concerne les chromosomes, on observe l'effet inverse de l'effet de IC_s. La densité de courant décroit en fonction du coût de l'électricité et de ce fait la distance interélectrode optimale sauf pour le cas IC_s =6000 k€ m^{-2} et b_T=0.14 V dec^{-1} (pour la même raison que précédemment). On observe aussi que de manière générale la l'épaisseur de catholyte est plus grande que l'épaisseur d'anolyte.

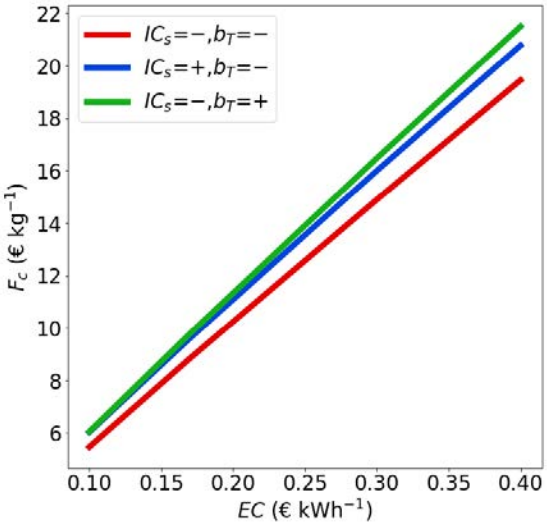
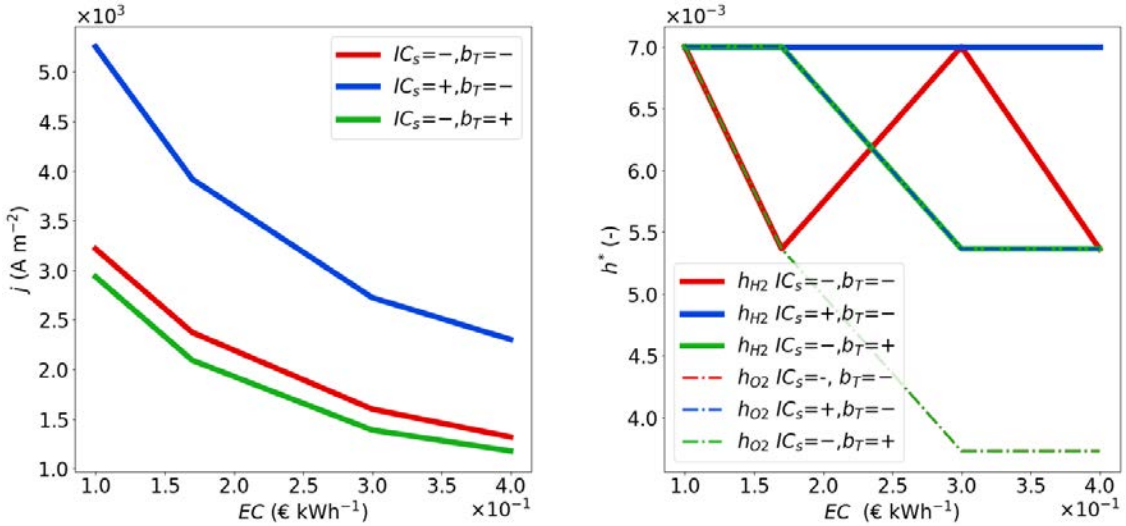


Figure 4.27: Fonction de coût F_c en fonction EC pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour IC_s =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.20V dec^{-1}



(a) (b)

Figure 4.28: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle h^* (b) en fonction EC pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne rouge), pour IC_s =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.20V dec^{-1}

5.3 Sensibilité aux paramètres électrochimiques

Dans cette étude de sensibilité, les paramètres de Tafel ont été envisagés entre 0.05 V dec^{-1} et 0.15 V dec^{-1} ainsi b_T est exploré entre 0.10 V dec^{-1} et 0.30 V dec^{-1}. Le Tableau 4.9 donne les valeurs de coût d'électricité IC_s et du paramètre de Tafel EC utilisé dans cette étude de sensibilité.

Tableau 4.9: Valeurs de IC_s et EC pour l'étude de sensibilité à b_T

	IC_s (k€ m^{-2})	EC (€ kWh^{-1})
-	6	0.17
+	14	0.30

Le coût de l'hydrogène augmente avec b_T. Cette évolution linéaire est moins importante que pour EC. En effet, la sensibilité va de 10.473 € dec V^{-1} kg^{-1} pour IC_s=6 k€ m^{-2} et EC=0.17 € kWh^{-1} et 20.8 € dec V^{-1} kg^{-1} pour IC_s=6 k€ m^{-2} et EC=0.30 € kWh^{-1}. Plus l'électricité est chère, plus l'effet de b_T.sur le coût est important. On pourrait penser qu'il faille donc choisir le matériau avec le meilleur b cependant le matériau d'électrode peut augmenter le coût initial surfacique. Il faut donc mener une étude économique pour déterminer le bon compromis entre performance de l'électrolyseur et coût.

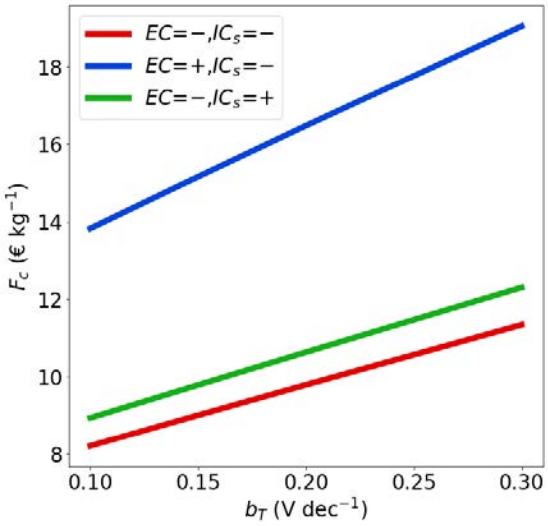


Figure 4.29: Fonction de coût F_c en fonction b_T pour IC_s =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour IC_s =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.20V dec^{-1}

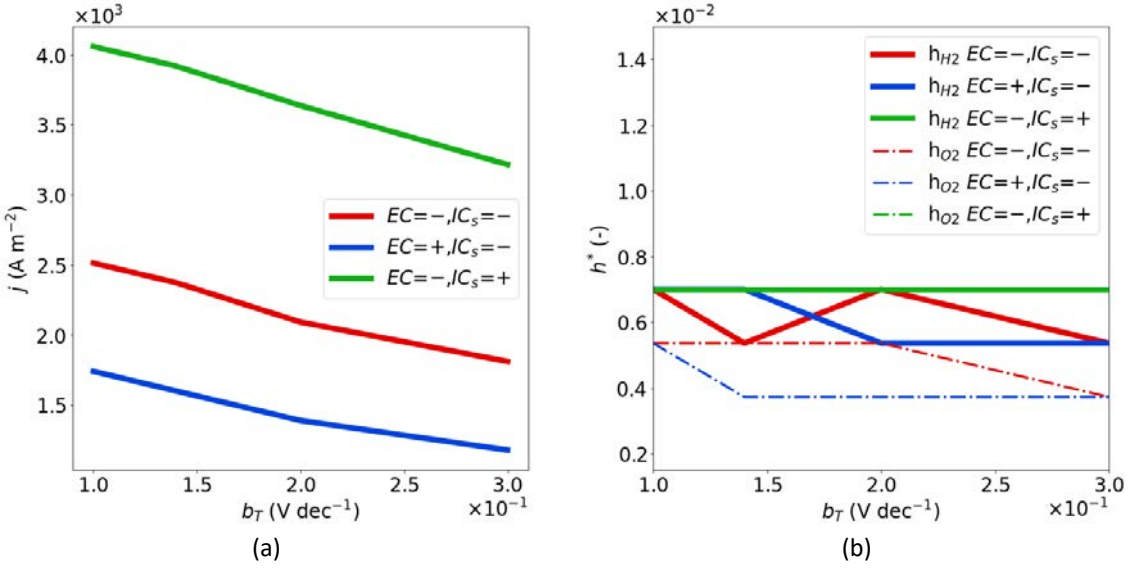


Figure 4.30: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle h (b) en fonction b_T pour IC_s =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour IC_s =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.20V dec^{-1}*

5.4 Sensibilité à la taille de bulle

Pour ce qui est de l'effet de la bulle, le rayon de la bulle a été varié entre 5µm et 50µm. Nous avons vu que pour des distances interélectrodes faibles, le rayon de bulle augmente le taux de gaz. On pourrait donc observer une augmentation de distance inter-électrode optimale.

Tableau 4.10: Valeurs de IC_s et EC pour l'étude de sensibilité à r_b

	IC_s (k€ m^{-2})	EC (€ kWh^{-1})	b_T (V dec^{-1})
-	6	0.17	0.14
+	14	0.30	0.2

Les résultats obtenus ne montrent aucune dépendance du coût de l'hydrogène à la taille de bulle (Figure 4.31).

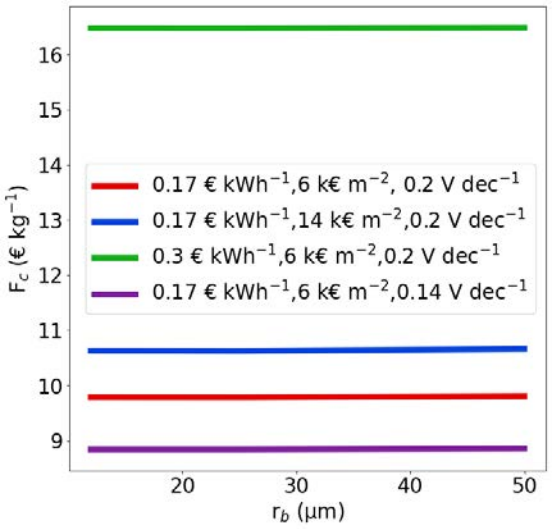


Figure 4.31: Fonction de coût F_c en fonction b_T pour IC_s =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour IC_s =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.20V dec^{-1}

On peut expliquer ces résultats en analysant le chromosome optimal. On voit que la taille de bulle à tendance à diminuer la densité de courant, mais n'a quasiment aucun effet sur la distance interélectrode. Les différences de densité de courant sont trop faibles pour observer une réelle différence dans le coût. Ces résultats sont surprenants. En effet, nous avions vu que dans la sous-section 3.3 que la taille de bulle pouvait impacter de manière importante l'hydrodynamique de la cellule. Cependant, durant l'étude de l'échantillon d'apprentissage de la section 2, on n'observait aucune tendance claire en fonction du rayon de bulle. Il faut aussi prendre en compte que l'évaluation de la surface écrantée par les bulles est très simpliste.

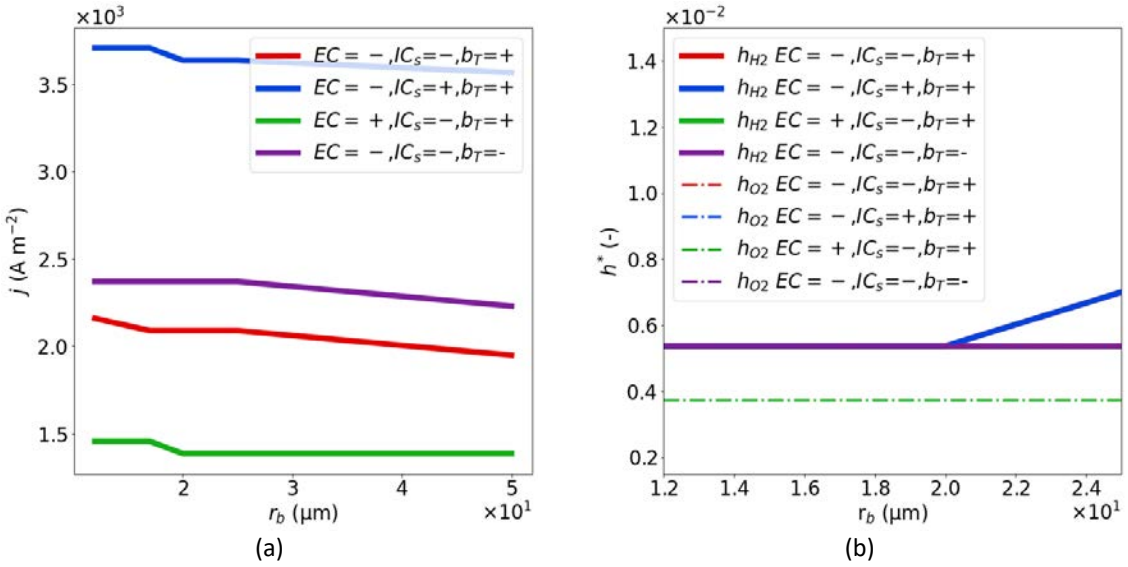


Figure 4.32: Densité de courant j (a) et demi-épaisseur d'électrolyte adimensionnelle h^* (b) en fonction b_T pour IC_s =6 k€ m^{-2} et EC =0.17 € kWh^{-1} (ligne rouge), pour IC_s =14 k€ m^{-2} et 0.30 € kWh^{-1} et b_T=0.14 V dec^{-1} (ligne bleu) et pour IC_s =6 k€ m^{-2} et b_T=0.20V dec^{-1}

6 Conclusion

Un modèle de CFD a été utilisé pour alimenter un réseau neuronal artificiel (RNA). Cet RNA permet l'estimation de le taux de gaz très rapidement : de 166 heures de CPU on passe à environ 30 pour 500 évaluations. Cependant, des études expérimentales supplémentaires doivent être réalisées pour augmenter la précision du modèle CFD. En effet, le modèle CFD est basé sur seulement 3 cas expérimentaux. Ainsi, le coefficient de diffusivité des bulles n'est pas bien corrélé aux paramètres sans dimension. Avec ce nouveau modèle, il serait possible de prédire avec précision l'épaisseur de la couche limite diphasique. Les paramètres de l'algorithme génétique ont été déterminés en effectuant des analyses de sensibilité. Pour assurer une bonne optimisation, le nombre d'évolutions P_{GP}=2000 et un de R_{GP}=7 ont été choisis. Pour la probabilité de mutation p_m, celle basée uniquement sur la meilleur adaptation (proposé par Chocron [98]) a été remplacée par une probabilité qui permet aussi d'améliorer l'adaptation moyenne p_m=0.5%.

Pour la conception de l'électrolyseur, l'algorithme préconise la hauteur la plus basse possible et trouve une épaisseur optimale d'anolyte et de catholyte entre 200 µm et 400 µm, en fonction de la densité de courant optimale. On a remarqué que l'augmentation du coût de la surface IC_s augmente la densité de courant optimale. Le paramètre le plus important est le coût de l'électricité EC. Une augmentation de 0.01€ kWh^{-1} provoque une augmentation d'environ 0.50 € kg^{-1}. En comparaison, il faudrait une diminution de la somme des paramètres électrochimique Δb_T=0.03 V dec^{-1} et une diminution de IC_s

d'environ ΔIC_s=3700 € m^{-2}. La pression optimale a été déterminée à 1 bar mais la dépendance de la couverture de surface en fonction de la pression (ou des autres paramètres) n'a pas été prise en compte. De plus, Bensmann *et al.* [7] ont montré que la pression optimale dépend aussi du niveau de compression, du refroidissement et de la pureté désirée. Deux autres études devront être menées. La première doit se concentrer sur la détermination de la surface écranté par rapport aux nombres adimensionnels (Re_{V_G}, Fr_{V_G}, h^*, r^*). Une autre doit permettre de déterminer les conditions d'opérations optimales (température, pression, composition massique) en prenant en compte l'ensemble de la chaîne de production de l'hydrogène (de la création de l'hydrogène jusque sa purification).

Conclusion générale

Conclusion du travail

Dans cette étude purement numérique, une stratégie de calcul passant par la mécanique des fluides numérique et les volumes finis a été mise en place et validée. Ce type de modélisation est courant dans la littérature mais la présente étude a apporté son lot de nouveauté. En effet, la précision de la description des phénomènes élémentaires par la modélisation numérique a été alliée à la rapidité des réseaux de neurones et à l'optimisation génétique. Le but recherché est l'amélioration d'une cellule élémentaire d'un électrolyseur alcalin. Une autre originalité de notre travail a été l'implication d'un autre angle trop peu considéré dans la littérature : l'angle technico-économique. Il a été choisi de chercher le compromis entre performance du procédé (OPEX) et rentabilité de l'investissement matériel (CAPEX) du système.

Les apports de cette thèse au niveau de la modélisation résident premièrement un effort dans la modélisation de l'épaississement des couches limites. Ce point est un défi ancien : bien décrire l'épaisseur des couches imites diphasiques qui se développent le long des électrodes. L'ajout d'une nouvelle force tentant de modéliser simplement la diffusion des bulles dans l'électrolyte. Cette dernière permet tout en gardant un formalisme mathématique simple de retrouver les mesures expérimentales avec une précision suffisante aux ingénieurs. Secondement, cette thèse a été la première à fournir une corrélation permettant, grâce à un à l'alliance des réseaux de neurones et du théorème de Vaschy-Buckingham, d'évaluer le taux de gaz au sein de l'électrolyte.

Les différentes études de sensibilité ont montré une forte importance des paramètres géométriques sur l'hydrodynamiques de la cellule ainsi que la taille des bulles. Les optimisations ont permis de mettre en évidence que plus un matériel électrocatalytique, donc couteux, était utilisé plus il faudrait une forte densité de courant. Cette densité de courant optimale augmente donc avec le coût initial d'investissement et diminue avec le coût d'électricité. D'ailleurs, c'est le coût de l'électricité qui détermine en majeure partie le coût de l'hydrogène. En ce qui concerne le matériau d'électrode, plus il est performant plus il permet d'avoir une forte densité de courant.

L'algorithme génétique entièrement codé lors de cette thèse, a été tout d'abord validée, puis, lui-même, optimisé. L'heuristique utilisée pour la probabilité de mutation par O. Chocron dans sa thèse a été validée. Cependant, grâce à plusieurs expériences numériques, il a été proposé une meilleure probabilité.

Perspectives

La présente thèse illustre une tentative de liaison entre le monde technico-économique et la recherche. Afin de rendre cette étude plus pertinente, il faudrait cependant apporter des améliorations qui nous apparaissent, partiellement, à terme.

Améliorations de l'évaluation de la résistance ohmique

Le présent modèle a été validé sur seulement 3 expériences. La détermination du coefficient K_G s'est faite à partir de ces trois points. Il faut faire des expériences supplémentaires afin de s'assurer que ce coefficient est bien corrélé au 4 paramètres adimensionnels de cette étude (Re_{V_G}, Fr_{V_G}, h^*, r^*). Ainsi, avec ce coefficient K_G mieux corrélé, il sera plus aisé d'obtenir l'évolution de l'épaisseur de la couche limite diphasique en fonction des paramètres adimensionnels et ainsi s'affranchir de l'évaluation du taux de gaz moyenné dans l'électrolyte (comme mené par Ph. Mandin *et al.* [126]). La définition comme réponses de sortie des épaisseurs de couches limites diphasiques ainsi que le pH interfacial à l'anode et à la cathode devrait aussi être menée dans le futur.

Amélioration de l'évaluation de la surface écrantée

Deux points faibles de cette étude sont :

- La non prise en compte de l'influence de tous les paramètres de conceptions sur la surface écrantée
- L'hypothèse d'un diamètre de bulle faible, constant dans le domaine, identique à l'anode et à la cathode. La taille de bulle influence fortement l'hydrodynamique diphasique, elle-même très influente du design de cellule. Il est étonnant que dans notre étude le design optimum soit assez insensible à la taille de bulle. Cela demande à être confirmé.

D'autant qu'en parallèle de la présente thèse, s'effectue la thèse de Florent Struyven (Région Bretagne et Nouvelle Zélande) focalisant l'effort de modélisation cette fois à l'échelle des bulles électro-générées. On soupçonne l'influence des paramètres du

procédé sur la croissance de bulle avec un accent mis sur l'effet Marangoni et les gradients de concentration et l'élimination des courants parasitaires inhérents aux calculs VOF. Donc grâce à cette thèse, il deviendrait possible, à partir des conditions d'opération, de connaître le rayon de bulle et la surface d'écrantage. Il s'agirait à terme de sélectionner les lieux et moments de départ des bulles, mieux organiser leur départ des électrodes afin de minimiser le coût du procédé.

Amélioration de l'évaluation du CAPEX

Il a été mis en valeur qu'il existait une grande variabilité dans le coût d'investissement initial (800 à 14 000 € m^{-2}) qui engendrait des différences de coûts entre 1.81 et 2.82 € kg^{-1}. Il serait intéressant de mener une étude technico-économique où le but serait de relier le type de matériau et d'électrocatalyseur (donc de paramètres électrochimique et *in fine* d'OPEX) à un coût au m^2.

Bibliographie

[1] C. Zhao *et al.*, « Temperature increase reduces global yields of major crops in four independent estimates », *Proc Natl Acad Sci USA*, vol. 114, nº 35, p. 9326-9331, août 2017, doi: 10.1073/pnas.1701762114.

[2] « Arrêté du 31 octobre 2012 relatif à la vérification et à la quantification des émissions déclarées dans le cadre du système d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre pour sa troisième période (2013-2020) - Légifrance ». https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000026702697/ (consulté le oct. 08, 2020).

[3] AFHYPAC, « Mémento de l'Hydrogène Fiche 1.3 : Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui ». 2016.

[4] ADEME, « Fiche technique l'hydrogène dans la transition énergétique ». 2018.

[5] « Chiffres clés », *ADEME*. https://www.ademe.fr/expertises/mobilite-transports/chiffres-cles-observations/chiffres-cles (consulté le févr. 27, 2020).

[6] AFHYPAC, « Mémento de l'Hydrogène Fiche 5.1.1: Moteurs thermiques à hydrogène ». 2014.

[7] B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, G. Müller-Syring, M. Henel, et K. Sundmacher, « Optimal configuration and pressure levels of electrolyzer plants in context of power-to-gas applications », *Applied Energy*, vol. 167, p. 107-124, avr. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.01.038.

[8] F. Hine, « Bubble Effects on the Solution IR Drop in a Vertical Electrolyzer Under Free and Forced Convection », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, nº 2, p. 292, 1980, doi: 10.1149/1.2129658.

[9] N. Nagai, « Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, nº 1, p. 35-41, janv. 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00027-7.

[10] N. Nagai, M. Takeuchi, et M. Nakao, « Influences of Bubbles between Electrodes onto Efficiency of Alkaline Water Electrolysis », p. 10, 2003.

[11] N. Nagai, T. Ito, et N. Nishijiri, « VISUALIZATION AND NUMERICAL SIMULATION OF TWO-PHASE FLOW BETWEEN ELECTRODES ON ALKALINE WATER ELECTROLYSIS », *JFV*, vol. 17, nº 2, 2010, doi: 10.1615/JFlowVisImageProc.v17.i2.10.

[12] N. Nagai, M. Takeuchi, et T. Furuta, « Effects of Bubbles Between Electrodes on Alkaline Water Electrolysis Efficiency Under Forced Convection of Electrolyte », p. 10, 2006.

[13] L. M. Gandía, G. Arzamendi, et P. M. Diéguez, « Water electrolysis technologies », in *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, 2013, p. vii.

[14] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, et S. Few, « Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, nº 52, p. 30470-30492, déc. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.

[15] R. Phillips et C. W. Dunnill, « Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy storage as hydrogen gas », *RSC Advances*, vol. 6, nº 102, p. 100643-100651, 2016, doi: 10.1039/C6RA22242K.

[16] L. Abdelouahed, G. Valentin, S. Poncin, et F. Lapicque, « Current density distribution and gas volume fraction in the gap of lantern blade electrodes », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, nº 3, p. 559-570, mars 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.10.003.

[17] F. Walsh et G. Reade, « Design and performance of electrochemical reactors for efficient synthesis and environmental treatment. Part 1. Electrode geometry and figures of merit », *Analyst*, vol. 119, nº 5, p. 791, 1994, doi: 10.1039/an9941900791.

[18] M. Hammoudi et al, « New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers », *Int J. Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 13895-13913, 2012.

[19] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised Pourbaix diagrams for Nickel at 25-300°C », *Corros. Sci.*, vol. 39, nº 5, p. 969-980, 1997.

[20] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C », *Corros. Sci.*, vol. 38, nº 12, p. 2121-2135, 1996.

[21] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, et J. L. Figueiredo, « Hydrogen production by alkaline water electrolysis », *Química Nova*, vol. 36, nº 8, p. 1176-1193, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000800017.

[22] Department of Interface Chemistry and Surface Engineering, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Strasse 1, 40237 Düsseldorf, Germany et M. Schalenbach, « A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology », *International Journal of Electrochemical Science*, p. 1173-1226, févr. 2018, doi: 10.20964/2018.02.26.

[23] D. Symes, B. Al-Duri, W. Bujalski, et A. Dhir, « Cost-effective design of the alkaline electrolyser for enhanced electrochemical performance and reduced electrode degradation », *Int J Low-Carbon Tech*, vol. 10, nº 4, p. 452-459, déc. 2015, doi: 10.1093/ijlct/ctt034.

[24] C. K. Kjartansdottir, L. P. Nielsen, et P. Moller, « Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, p. 8221-8231, 2013.

[25] F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, C. J. (Kees-J. Weststrate, H. O. A. Fredriksson, et J. W. (Hans) Niemantsverdriet, « Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 58, p. 1-35, janv. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2016.09.001.

[26] C. Kjartansdóttir, M. Caspersen, S. Egelund, et P. Møller, « Electrochemical investigation of surface area effects on PVD Al-Ni as electrocatalyst for alkaline water electrolysis », *Electrochim. Acta*, vol. 142, p. 324-335, oct. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.061.

[27] L. Birry et A. Lasia, « Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel–molybdenum electrodes », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, p. 735-749, 2004.

[28] S. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, et Y. H. Ogata, « Effect of Ni-Al Precursor Alloy on the Catalytic Activity for a Raney-Ni Cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, nº 6, p. 2242, 2000, doi: 10.1149/1.1393514.

[29] C. K. Kjartansdóttir, « Development of Hydrogen Electrodes for Alkaline Water Electrolysis », DTU Mechanical Engineering, 2014.

[30] M. P. Marceta Kaninski, S. M. Miulovic, G. S. Tasic, A. D. Maksic, et V. M. Nikolic, « A study on the Co–W activated Ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis – Energy saving », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 9, p. 5227-5235, mai 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.046.

[31] R. Solmaz et G. Kardas, « Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis », *Electrochim. Acta*, vol. 54, p. 3726-3734, 2009.

[32] B. V. Tilak, A. C. Ramamrthy, et B. E. Conway, « High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media », *J. Chem. Sci.*, vol. 97, nº 3 & 4, p. 359-393, 1986.

[33] G. S. Tasic, S. P. Maslovara, D. L. Zugic, A. D. Maksic, et M. P. Marceta Kaninski, « Characterization of the Ni-Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, p. 11588-11595.

[34] I. Herraiz-Cardona, « Co-modification of Ni-based type Raney electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media », *J. Power Sources*, vol. 240, p. 698-704, 2013.

[35] H. Wendt, H. Hofmann, et V. Plzak, « Materials research and development of electrocatalysts for alkaline water electrolysis », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 22, p. 27-49, 1989.

[36] R Gilliam, J Graydon, D Kirk, et S Thorpe, « A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, nº 3, p. 359-364, mars 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.062.

[37] D. M. See et R. E. White, « Temperature and Concentration Dependence of the Specific Conductivity of Concentrated Solutions of Potassium Hydroxide », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 42, nº 6, p. 1266-1268, nov. 1997, doi: 10.1021/je970140x.

[38] Zaytsev, « Properties of Aqueous Solutions of Electrolytes », *CRC Press*, août 24, 1992. https://www.crcpress.com/Properties-of-Aqueous-Solutions-of-Electrolytes/Zaytsev-Aseyev/p/book/9780849393143 (consulté le sept. 13, 2017).

[39] D. Le Bideau, P. Mandin, M. Sellier, M. Benbouzid, et K. Myeongsub, « Review of necessary thermophysical properties and their sensivities with local temperature and electrolyte mass fraction for alkaline water electrolysis multiphysics modelling », *Int. J. Hydrog. Energy*, nº 2018.

[40] R. W. Powell, R. P. Tye, et M. J. Hickman, « The thermal conductivity of nickel », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 8, nº 5, p. 679-688, mai 1965, doi: 10.1016/0017-9310(65)90017-7.

[41] R. A. Matula, « Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium,and Silver », *J. Phys. Chem.*, vol. 8, nº 4, p. 1147-1298, 1979.

[42] L. Weiner, « Temperature dependence of electrical resistivity of metals ». Ames Laboratory ISC Technical Reports, 1952.

[43] C. Y. Ho and T. K. Chu, « Electrical and thermal conductivity of nine selected AISI stainless steel ». 1977.

[44] S. Shiva Kumar, S. U. B. Ramakrishna, D. Srinivasulu Reddy, D. Bhagawan, et V. Himabindu, « Synthesis of Polysulfone and Zirconium Oxide Coated Asbestos Composite Separators for Alkaline Water Electrolysis », *Chem. Eng. Process.*, vol. 3, p. 1035, 2017.

[45] S. Shiva Kumar et al, « Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis », *S. Afr. J. Chem. Eng.*, vol. 25, p. 54-61, 2018.

[46] H. Wendt et H. Hofmann, « Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 19, nº 4, p. 605-610, juill. 1989, doi: 10.1007/BF01022121.

[47] M. J. Lavorante, C. Y. Reynoso, et J. I. Franco, « Water electrolysis with Zirfon ® as separator and NaOH as electrolyte », *Desalination and Water Treatment*, vol. 56, nº 13, p. 3647-3653, déc. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.974214.

[48] P. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels, et R. Leysen, « Evaluation of the Zirfon separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H2 », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 23, nº 5, p. 321-324, 1998.

[49] M. Schalenbach, W. Lueke, et D. Stolten, « Hydrogen Diffusivity and Electrolyte Permeability of the Zirfon PERL Separator for Alkaline Water Electrolysis », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, nº 14, p. F1480-F1488, 2016, doi: 10.1149/2.1251613jes.

[50] P. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels, et R. Leysen, « EVALUATION OF THE ZIRFON@j SEPARATOR FOR USE IN ALKALINE WATER ELECTROLYSIS AND Ni-H, BATTERIES », p. 4.

[51] M. Schalenbach, G. Tjarks, M. Carmo, W. Lueke, M. Mueller, et D. Stolten, « Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, nº 11, p. F3197-F3208, 2016, doi: 10.1149/2.0271611jes.

[52] G.-J. Hwang, S-G. Lim, S.-Y. Bong, C.-H. Ryu, et H.-S. Choi, « Preparation of anion membrane using polyvinyl chloride (PVC) for alkaline water electrolysis », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, nº 9, p. 1896-1901, 2015.

[53] S. Seetharaman, D. J. Davidson, S. Vasudeva, et G. Sozhan, « Polyvinyl Alcohol Based Membrane as Separator for Alkaline Water Electrolyzer », *Separ. Sci. Tech.*, vol. 46, p. 1563-1570, 2011.

[54] Ph. Vermeiren et al, « EVALUATION OF THE ZIRFON SEPARATOR FOR USE IN ALKALINE WATER ELECTROLYSIS AND Ni-H, BATTERIES », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, nº 5, p. 321-324, 1998.

[55] A. A. Dahlkild, « Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode », *J. Fluid. Mech.*, vol. 428, p. 249-272, févr. 2001, doi: 10.1017/S0022112000002639.

[56] N. Ipek, A. Cornell, et M. Vynnycky, « A Mathematical Model for the Electrochemical Pickling of Steel », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, nº 10, p. P108, 2007, doi: 10.1149/1.2764233.

[57] X. Li, F. C. Walsh, et D. Pletcher, « Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolysers », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 1162-1167, 2011.

[58] J. Schillings, « Etude numérique et expérimentale d'écoulements diphasiques: application aux écoulements à bulles générées par voie électrochimique », PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble, 2018.

[59] L. Abdelouahed, « Gestion optimale du gaz électrogénéré dans un réacteur d'électroréduction de minerai de fer », PhD Thesis, Université de Lorraine, Nancy, 2013.

[60] G. K. H. Wiberg et M. Arenz, « On the influence of hydronium and hydroxide ion diffusion on the hydrogen and oxygen evolution reactions in aqueous media », *Electrochimica Acta*, vol. 159, p. 66-70, mars 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.098.

[61] H. Vogt, « The Concentration Overpotential of Gas Evolving Electrodes as a Multiple Problem of Mass Transfer », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, nº 4, p. 1179, 1990, doi: 10.1149/1.2086624.

[62] J. Dukovic et C. W. Tobias, « The Influence of Attached Bubbles on Potential Drop and Current Distribution at Gas-Evolving Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, nº 2, p. 331-343, janv. 1987, doi: 10.1149/1.2100456.

[63] C. Gabrielli, F. Huet, et R. P. Nogueira, « Fluctuations of concentration overpotential generated at gas-evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 50, nº 18, p. 3726-3736, juin 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.01.019.

[64] X. Zhao, H. Ren, et L. Luo, « Gas Bubbles in Electrochemical Gas Evolution Reactions », *Langmuir*, vol. 35, nº 16, p. 5392-5408, 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00119.

[65] A. Angulo, P. van der Linde, H. Gardeniers, M. Modestino, et D. Fernández Rivas, « Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors », *Joule*, p. S2542435120300325, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.01.005.

[66] S. D. Lubetkin, « Why Is It Much Easier To Nucleate Gas Bubbles than Theory Predicts? », *Langmuir*, vol. 19, nº 7, p. 2575-2587, 2003, doi: 10.1021/la0266381.

[67] H. Vogt, « Mechanisms of mass transfer of dissolved gas from a gas-evolving electrode and their effect on mass transfer coefficient and concentration overpotential », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 19, nº 5, p. 713-719, sept. 1989, doi: 10.1007/BF01320646.

[68] J. W. Lee, D. K. Sohn, et H. S. Ko, « Study on bubble visualization of gas-evolving electrolysis in forced convective electrolyte », *Exp Fluids*, vol. 60, nº 10, p. 156, oct. 2019, doi: 10.1007/s00348-019-2804-4.

[69] C. Brussieux, « Cellules électrochimiques produisant du gaz : suivi de l'électrolyse par émission acoustique et effets de la mouillabilitée des électrodes sur le flux des charges électriques », PhD Thesis, Ecole centrale des Arts et Manufactures « Ecole centrale Paris », 2011.

[70] Á. Moreno Soto, T. Maddalena, A. Fraters, D. Van Der Meer, et D. Lohse, « Coalescence of Diffusively Growing Gas Bubbles », *J. Fluid Mech.*, vol. 846, p. 143, 2018.

[71] P. J. Sides et C. W. Tobias, « A Close View of Gas Evolution from the Back Side of a Transparent Electrode », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, nº 3, p. 583, 1985, doi: 10.1149/1.2113910.

[72] V. S. J. Craig, B. W. Ninham, et R. M. Pashley, « The Effect Of Electrolytes On Bubble Coalescence », *Nature*, vol. 364, 1993.

[73] R. R. Lessard et S. A. Zieminski, « Bubble Coalescence and Gas Transfer in Aqueous Electrolytic Solutions », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 10, p. 260, 1971.

[74] D. Lumanaux, « Hydrogen Bubble characterization in alkaline water electrolysis », Master Thesis, University of Toronto, 2000.

[75] C. W. M. P. Sillen, « The effect of gas bubble evolution on the energy efficiency in water electrolysis », PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 1983.

[76] B. E. Bongenaar-Schlenter, « Ohmic resistance and current distribution at gas-evolving electrodes », PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1984.

[77] R. J. Balzer et H. Vogt, « Effect of Electrolyte Flow on the Bubble Coverage of Vertical Gas-Evolving Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, p. E11, 2003.

[78] D. Zhang et K. Zeng, « Evaluating the Behavior of Electrolytic Gas Bubbles and Their Effect on the Cell Voltage in Alkaline Water Electrolysis », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, nº 42, p. 13825-13832, oct. 2012, doi: 10.1021/ie301029e.

[79] S. Lubetkin, « The motion of electrolytic gas bubbles near electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 48, nº 4, p. 357-375, déc. 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00682-5.

[80] H. Vogt, « The actual current density of gas-evolving electrodes—Notes on the bubble coverage », *Electrochimica Acta*, vol. 78, p. 183-187, sept. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.124.

[81] H. Vogt, « The Quantities Affecting the Bubble Coverage of Gas-Evolving Electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 235, p. 495-499, mai 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.116.

[82] H. Vogt et R. Balzer, « The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes », *Electrochim. Acta*, vol. 50, nº 10, p. 2073, 2005.

[83] R. Wüthrich, Ch. Comninellis, et H. Bleuler, « Bubble evolution on vertical electrodes under extreme current densities », *Electrochimica Acta*, vol. 50, nº 25-26, p. 5242-5246, sept. 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2004.12.052.

[84] H. H. Kellogg, « Anode Effect in Aqueous Electrolysis », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 97, nº 4, p. 133, 1950, doi: 10.1149/1.2777980.

[85] Z. Lu *et al.*, « Ultrahigh Hydrogen Evolution Performance of Under-Water "Superaerophobic" MoS 2 Nanostructured Electrodes », *Advanced Materials*, vol. 26, nº 17, p. 2683-2687, mai 2014, doi: 10.1002/adma.201304759.

[86] M. S. Faber, R. Dziedzic, M. A. Lukowski, N. S. Kaiser, Q. Ding, et S. Jin, « High-Performance Electrocatalysis Using Metallic Cobalt Pyrite (CoS 2) Micro- and Nanostructures », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, nº 28, p. 10053-10061, juill. 2014, doi: 10.1021/ja504099w.

[87] J. Kibsgaard, Z. Chen, B. N. Reinecke, et T. F. Jaramillo, « Engineering the surface structure of MoS2 to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis », *Nature Materials*, vol. 11, nº 11, p. 963-969, nov. 2012, doi: 10.1038/nmat3439.

[88] Y. Li *et al.*, « Under-Water Superaerophobic Pine-Shaped Pt Nanoarray Electrode for Ultrahigh-Performance Hydrogen Evolution », *Advanced Functional Materials*, vol. 25, nº 11, p. 1737-1744, mars 2015, doi: 10.1002/adfm.201404250.

[89] P. van der Linde *et al.*, « Gas bubble evolution on microstructured silicon substrates », *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, nº 12, p. 3452-3462, 2018, doi: 10.1039/c8ee02657b.

[90] M. Caspersen et J. B. Kirkegaard, « Modelling electrolyte conductivity in a water electrolyzer cell », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, nº 9, p. 7436-7441, mai 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.023.

[91] R. Wedin et A. A. Dahlkild, « On the Transport of Small Bubbles under Developing Channel Flow in a Buoyant Gas-Evolving Electrochemical Cell », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, nº 23, p. 5228-5233, nov. 2001, doi: 10.1021/ie001073u.

[92] P. Boissonneau et P. Byrne, « An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, p. 767-775, 2000.

[93] A. Villagra et P. Millet, « An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, nº 20, p. 9708-9717, avr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.179.

[94] L. Abdelouahed, R. Hreiz, S. Poncin, G. Valentin, et F. Lapicque, « Hydrodynamics of gas bubbles in the gap of lantern blade electrodes without forced flow of electrolyte: Experiments and CFD modelling », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 111, p. 255-265, mai 2014, doi: 10.1016/j.ces.2014.01.028.

[95] A. Alexiadis, M. P. Dudukovic, P. Ramachandran, A. Cornell, J. Wanngård, et A. Bokkers, « Liquid–gas flow patterns in a narrow electrochemical channel », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, nº 10, p. 2252-2260, mai 2011, doi: 10.1016/j.ces.2011.02.046.

[96] J. Schillings, O. Doche, et J. Deseure, « Modeling of electrochemically generated bubbly flow under buoyancy-driven and forced convection », *Int. J. Heat Mass Transf.*, p. 292-299, 2015.

[97] O. Marfaing *et al.*, « An analytical relation for the void fraction distribution in a fully developed bubbly flow in a vertical pipe », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 152, p. 579-585, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.06.041.

[98] O. Chocron, « Conception Evolutionnaire de Systèmes Robotiques », PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Paris, 2000.

[99] B. Abramzon, « Fluent Theory Guide », p. 870.

[100] R. Hreiz, L. Abdelouahed, D. Fünfschilling, et F. Lapicque, « Electrogenerated bubbles induced convection in narrow vertical cells: A review », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 100, p. 268-281, 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.035.

[101] *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Electrodics: Transport.* Springer Verlag, 2013.

[102] R. Hreiz, L. Abdelouahed, D. Fünfschilling, et F. Lapicque, « Electrogenerated bubbles induced convection in narrow vertical cells: PIV measurements and Euler–Lagrange CFD simulation », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 134, p. 138-152, sept. 2015, doi: 10.1016/j.ces.2015.04.041.

[103] Z. Naumann et L. Schiller, « A drag coefficient correlation », *Z Ver Deutsch Ing*, vol. 77, p. 318-323, 1935.

[104] S. A. Morsi et A. J. Alexander, « An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 55, nº 02, p. 193, sept. 1972, doi: 10.1017/S0022112072001806.

[105] Ph. Mandin, J. Hamburger, S. Bessou, et G. Picard, « Modelling and calculation of the current density distribution evolution at vertical gas-evolving electrodes », *Electrochim. Acta*, vol. 51, nº 6, p. 1140-1156, nov. 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.06.007.

[106] K. Jareteg, H. Ström, S. Sasic, et C. Demazière, « On the dynamics of instabilities in two-fluid models for bubbly flows », *Chemical Engineering Science*, vol. 170, p. 184-194, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.03.063.

[107] J. Schillings, O. Doche, M. Tano Retamales, F. Bauer, J. Deseure, et S. Tardu, « Four-way coupled Eulerian–Lagrangian Direct Numerical Simulations in a vertical laminar channel flow », *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 89, p. 92-107, mars 2017, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.10.006.

[108] W. A. El-Askary, I. M. Sakr, K. A. Ibrahim, et A. Balabel, « Hydrodynamics characteristics of hydrogen evolution process through electrolysis: Numerical and experimental studies », *Energy*, vol. 90, p. 722-737, oct. 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.07.108.

[109] J. C. Chai, H. S. Lee, et S. V. Patankar, « Finite volume method for radiation heat transfer », *Journal of thermophysics and heat transfer*, vol. 8, nº 3, p. 419-425, 1994.

[110] A. Anderson, « Modelling Electrochemical Flows using the Electrochemistry Model in Fluent », p. 9, 2019.

[111] R. Picardi, L. Zhao, et F. Battaglia, « On the Ideal Grid Resolution for Two-Dimensional Eulerian Modeling of Gas–Liquid Flows », *J. Fluids Eng.*, vol. 138, nº 11, p. 114503, nov. 2016, doi: 10.1115/1.4033561.

[112] D. Law, F. Battaglia, et T. J. Heindel, « Model validation for low and high superficial gas velocity bubble column flows », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, nº 18, p. 4605-4616, sept. 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.07.001.

[113] N. Panicker, A. Passalacqua, et R. O. Fox, « On the hyperbolicity of the two-fluid model for gas–liquid bubbly flows », *App*, vol. 57, p. 432-447, mai 2018, doi: 10.1016/j.apm.2018.01.011.

[114] A. Vaidheeswaran et M. L. de Bertodano, « Stability and convergence of computational eulerian two-fluid model for a bubble plume », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 160, p. 210-226, mars 2017, doi: 10.1016/j.ces.2016.11.032.

[115] M. R. Davidson, « Numerical calculations of two-phase flow in a liquid bath with bottom gas injection: The central plume », *Appl. Math. Model.*, vol. 14, nº 2, p. 67-76, févr. 1990, doi: 10.1016/0307-904X(90)90074-F.

[116] D. Devilliers, « Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques », p. 33, 2015.

[117] C. R. Guy et L. Eduardo, *Understanding voltammetry: simulation of electrode processes*. World Scientific, 2013.

[118] H. Riegel, J. Mitrovic, et K. Stephan, « Role of mass transfer on hydrogen evolution in aqueous media », *J. Appl. Phys.*, p. 8, 1998.

[119] C. M. Bishop, « Neural networks and their applications », *Neural networks*, vol. 65, nº 6, p. 30, 1994.

[120] S. Shanmuganathan et S. Samarasinghe, Éd., *Artificial Neural Network Modelling*, vol. 628. Cham: Springer International Publishing, 2016.

[121] W. S. McCulloch et W. Pitts, « A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity », vol. 5, p. 19, 1943.

[122] C. Darwin et W. F. Bynum, *The origin of species by means of natural selection: or, the preservation of favored races in the struggle for life*. Penguin Harmondsworth, 2009.

[123] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, et P. Millet, « Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology », *International Journal of Hydrogen Energy*, avr. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.109.

[124] L. J. J. Jannsen et al, « Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution », *Electrochimica Acta*, vol. 29, nº 5, p. 693-642, 1984.

[125] B. E. Bongenaar-Schlenter, L. J. J. Janssen, S. J. D. Van Stralen, et E. Barendrecht, « The effect of the gas void distribution on the ohmic resistance during water electrolytes », *J Appl Electrochem*, vol. 15, nº 4, p. 537-548, juill. 1985, doi: 10.1007/BF01059295.

[126] P. Mandin, Z. Derhoumi, H. Roustan, et W. Rolf, « Bubble Over-Potential During Two-Phase Alkaline Water Electrolysis », *Electrochim. Acta*, vol. 128, p. 248-258, mai 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.068.

[127] K. Aldas, N. Pehlivanoglu, et M. D. Mat, « Numerical and experimental investigation of two-phase flow in an electrochemical cell », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, nº 14, p. 3668-3675, juill. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.04.047.

[128] J. Ham et G. Homsy, « Hindered settling and hydrodynamic dispersion in quiescent sedimenting suspensions », *International journal of multiphase flow*, vol. 14, nº 5, p. 533-546, 1988.

[129] L. J. J. Janssen, « Mass transfer at gas-evolving vertical electrodes », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 17, nº 6, p. 1177-1189, nov. 1987, doi: 10.1007/BF01023601.

[130] A. Alexiadis, M. P. Dudukovic, P. Ramachandran, A. Cornell, J. Wanngård, et A. Bokkers, « On the electrode boundary conditions in the simulation of two phase flow in electrochemical cells », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 14, p. 8557-8559, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.149.

[131] S. Charton, P. Rivalier, D. Ode, J. Morandini, et J. P. Caire, « Hydrogen production by the Westinghouse cycle: modelling and optimization of the two-phase electrolysis cell », Bologna, Italy, juin 2009, p. 11-22, doi: 10.2495/ECOR090021.

[132] T. Isono, « Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-earth chlorides, lanthanum chloride, sodium chloride, sodium nitrate, sodium bromide, potassium nitrate, potassium bromide, and cadmium nitrate », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, nº 1, p. 45-52, janv. 1984, doi: 10.1021/je00035a016.

[133] H. Yu, « Levenberg–Marquardt Training », *Intelligent Systems*, p. 16.

[134] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, et Z. Guo, « The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29, p. 573-588, janv. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.090.

Annexe A : Echantillons d'apprentissage du réseau de neurone

N°	$\overline{Re_{V_G}}$	$\overline{Fr_{V_G}}$	$\overline{h^*}$	$\overline{r^*}$	ε_{fluent}
1	−0.375	1	0.625	−0.25	$2.07\ 10^{-4}$
2	−0.875	−0.5	0.75	0.125	$3.52\ 10^{-4}$
3	−0.75	−0.125	−0.875	−0.5	$1.95\ 10^{-3}$
4	−0.625	0.25	−0.375	1	$3.868\ 10^{-4}$
5	0.5	0.875	−0.125	−0.75	$3.972\ 10^{-4}$
6	1	−0.375	−0.25	0.625	$4.543\ 10^{-4}$
7	0.25	−0.625	1	−0.375	$3.884\ 10^{-4}$
8	0.125	0.75	0.5	0.875	$1.737\ 10^{-4}$
9	0	0	0	0	$3.624\ 10^{-4}$
10	0.375	−1	−0.625	0.25	$1.477\ 10^{-1}$
11	0.875	0.5	−0.75	−0.125	$8.782\ 10^{-4}$
12	0.75	0.125	0.875	0.5	$1.897\ 10^{-4}$
13	0.625	−0.25	0.375	−1	$5.931\ 10^{-4}$
14	−0.5	−0.875	0.125	0.75	$7.161\ 10^{-4}$
15	−1	0.375	0.25	−0.625	$5.067\ 10^{-3}$
16	−0.25	0.625	−1	0.375	$3.289\ 10^{-3}$
17	−0.125	−0.75	−0.5	−0.875	$1.515\ 10^{-3}$
18	1	−1	−1	1	1
19	1	1	1	1	$1.219\ 10^{-4}$
20	−1	−1	1	1	$1.856\ 10^{-1}$
21	1	−1	1	−1	$2.096\ 10^{-2}$
22	−1	1	−1	1	$1.063\ 10^{-1}$
23	−1	1	1	−1	$2.935\ 10^{-3}$
24	1	1	−1	−1	$3.986\ 10^{-3}$
25	−1	−1	−1	−1	1
26	−0.9325	−0.98	−0.95	−1	$4.058\ 10^{-2}$
27	−0.9325	−1	−0.875	1	$6.778\ 10^{-1}$
28	−0.99	−0.99	−0.95	1	$9.828\ 10^{-2}$
29	−0.875	−0.99	−0.875	−1	$2.301\ 10^{-2}$
30	−0.99	−0.98	−0.875	0	$4.274\ 10^{-2}$
31	−0.875	−1	−0.95	0	$8.424\ 10^{-1}$
32	−0.946	−0.990	−0.728	−0.427	$1.460\ 10^{-2}$
33	−0.983	−0.997	−0.704	−0.200	$4.440\ 10^{-2}$
34	−0.973	−0.996	−1.023	−0.578	$4.539\ 10^{-1}$
35	−0.964	−0.994	−0.925	0.328	$6.174\ 10^{-2}$
36	−0.881	−0.991	−0.876	−0.729	$2.390\ 10^{-2}$
37	−0.844	−0.997	−0.900	0.101	$3.623\ 10^{-2}$
38	−0.900	−0.998	−0.655	−0.503	$1.993\ 10^{-2}$
39	−0.909	−0.992	−0.753	0.252	$1.350\ 10^{-2}$
40	−0.918	−0.995	−0.851	−0.276	$2.892\ 10^{-2}$
41	−0.890	−0.999	−0.974	−0.125	$8.122\ 10^{-1}$
42	−0.853	−0.993	−0.999	−0.352	$1.044\ 10^{-1}$

43	−0.863	−0.994	−0.679	0.026	$1.155\ 10^{-2}$
44	−0.872	−0.996	−0.778	−0.881	$2.310\ 10^{-2}$
45	−0.955	−0.999	−0.827	0.177	$9.900\ 10^{-2}$
46	−0.992	−0.993	−0.802	−0.654	$6.528\ 10^{-2}$
47	−0.937	−0.992	−1.048	−0.050	$6.000\ 10^{-1}$
48	−0.927	−0.998	−0.95	−0.805	$1.431\ 10^{-1}$
49	−0.8	−0.87	−0.85	−0.875	$5.296\ 10^{-3}$
50	−0.8	−0.97	−0.55	−0.125	$3.516\ 10^{-3}$
51	−0.9	−0.92	−0.85	−0.125	$6.844\ 10^{-3}$
52	−0.7	−0.92	−0.55	−0.875	$2.807\ 10^{-3}$
53	−0.9	−0.97	−0.7	−0.875	$7.510\ 10^{-3}$
54	−0.7	−0.87	−0.7	−0.125	$2.482\ 10^{-3}$
55	−0.9	−0.87	−0.55	−0.5	$2.279\ 10^{-3}$
56	−0.7	−0.97	−0.85	−0.5	$1.068\ 10^{-2}$
57	−0.8	−0.92	−0.7	−0.5	$3.584\ 10^{-3}$
58	−0.8	−0.87	−0.85	−1	$1.740\ 10^{-2}$
59	−0.8	−0.97	−0.55	−0.9	$9.525\ 10^{-3}$
60	−0.7	−0.92	−0.85	−0.9	$1.082\ 10^{-2}$
61	−0.9	−0.92	−0.55	−1	$1.636\ 10^{-2}$
62	−0.7	−0,97	−0,7	−1	$3.296\ 10^{-2}$
63	−0.9	−0,87	−0,7	−0,9	$3.899\ 10^{-3}$
64	−0.7	−0,87	−0,55	−0,95	$7.417\ 10^{-3}$
65	−0.9	−0,97	−0,85	−0,95	$1.508\ 10^{-2}$

DOCTORAT BRETAGNE SCIENCES LOIRE POUR L'INGENIEUR

Université Bretagne Sud

Titre : Étude de l'amélioration de la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau alcaline. Simulation avec mécanique des fluides numérique et optimisation génétique.

Mots clés : Electrolyse de l'eau, Optimisation génétique, Simulation numérique

Résumé : L'hydrogène est vu comme un moyen de stockage de l'énergie électrique renouvelable et un carburant propre prometteur. Cependant, 95 % de l'hydrogène est produit en utilisant des hydrocarbures fossiles. Pour obtenir un hydrogène décarboné, il sera nécessaire de le produire par électrolyse de l'eau, seul procédé actuel à pouvoir le produire en quantité industrielle. L'électrolyse de l'eau est un procédé diphasique énergivore dont environ 10 % du coût énergétique réside dans une perte ohmique amplifiée par la présence de gaz (hydrogène et oxygène). Il est possible de réduire ces pertes ohmiques en réduisant la distance inter-électrode. Cependant, du fait de la présence des bulles, il existe une distance optimale inter-électrodes qui dépend des conditions d'opérations (pression, température, fraction massique d'électrolyte, etc.). Afin de réduire le coût opérationnel de l'hydrogène et ainsi permettre son développement sociétal, le procédé a été modélisé numériquement en utilisant la méthode des volumes finis. Les calculs de mécanique des fluides numériques menés aboutissent à une corrélation liant le taux de gaz avec les paramètres d'entrée du procédé rendus adimensionnels. Cette corrélation a ensuite été intégrée dans un algorithme génétique, développé et optimisé. Le but concret de ce travail est de trouver un compromis entre la rentabilité de l'investissement financier (CAPEX) et la performance opérationnelle financière (OPEX). Le design préconisé est une hauteur de 5 cm avec une distance inter-électrode entre 400 et 800 µm pour des densités de courant entre 1000 et 4000 A m^{-2}.

Title : Study of the improvement of hydrogen production by the alkaline water electrolysis process. Simulation with computational fluid mechanics and genetic optimization.

Keywords : Water electrolysis, Genetic optimization, Numerical simulation

Abstract : Hydrogen is seen as a means of storing renewable electrical energy and a promising clean fuel. However, 95% of hydrogen is produced using fossil hydrocarbons. To obtain a decarbonated hydrogen, it will be necessary to produce it by electrolysis of water, the only current process that can produce it in industrial quantities. Water electrolysis is an energy-intensive two-phase process in which about 10% of the energy cost is due to an ohmic loss amplified by the presence of gas (hydrogen and oxygen). It is possible to reduce these ohmic losses by reducing the inter-electrode distance. However, due to the presence of bubbles, there is an optimal inter-electrode distance which depends on the operating conditions (pressure, temperature, mass fraction of electrolyte etc.). In order to reduce the operating cost of hydrogen and thus enable its societal development, the process was numerically modeled using the finite volume method. The computational fluid mechanics calculations carried out lead to a correlation linking the gas fraction with the input parameters of the process rendered dimensionless. This correlation was then integrated into a genetic algorithm, developed and optimized. The final concrete goal of this work is to find a compromise between the profitability of the financial investment (CAPEX) and the financial operational performance (OPEX). The recommended design is a height of 5 cm with an inter-electrode distance between 400 and 800 µm for current density between 1000 and 4000 A m^{-2}.