



Développement d'une plateforme d'imagerie pour la caractérisation du transfert de masse dans les microsystemes : application aux piles à combustible microfluidiques

Marine Garcia

► To cite this version:

Marine Garcia. Développement d'une plateforme d'imagerie pour la caractérisation du transfert de masse dans les microsystemes : application aux piles à combustible microfluidiques. Mécanique [physics.med-ph]. HESAM Université, 2024. Français. NNT : 2024HESAE007 . tel-04482417

HAL Id: tel-04482417

<https://pastel.hal.science/tel-04482417>

Submitted on 28 Feb 2024

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

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

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[Institut de Mécanique et d'Ingénierie - TREFLE]

THÈSE

présentée par : **Marine Garcia**

soutenue le : **1^{er} Février 2024**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique**

**Développement d'une plateforme d'imagerie pour la
caractérisation du transfert de masse dans les
microsystèmes : Application aux piles à combustible
microfluidiques**

THÈSE dirigée par :
[M. Jean-Christophe BATSALE]

et co-encadrée par :
[M. Stéphane CHEVALIER et M. Alain SOMMIER]

Jury

M. Christophe COUTANCEAU
M. Stéphane COLIN
M. Gaël MARANZANA
M. Jean-Christophe BATSALE
M. Stéphane CHEVALIER
Mme. Angeline POULON
M. Alain SOMMIER
M. Pierre GUILLOT

Professeur des universités, IC2MP Poitiers
Professeur des universités, INSA Toulouse
Professeur des universités, LEMTA Nancy
Professeur des universités, ENSAM Bordeaux
Maître de conférences, ENSAM Bordeaux
Maître de conférences, ICMCB, Bordeaux
Ingénieur de recherche, CNRS, Bordeaux
Ingénieur de recherche, Solvay, Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Invité

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Durant ces trois années, j'ai eu l'opportunité de travailler et d'interagir avec de nombreuses personnes qui ont contribué au succès de cette thèse. Cette partie de mon manuscrit témoigne de ma reconnaissance envers toutes ces personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier mes rapporteurs, Gaël Maranzana et Stéphane Colin, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux. Merci pour vos rapports et vos questions durant la soutenance. Les échanges que nous avons eus ont soulevé de nombreuses interrogations et contribueront à améliorer les travaux présentés ainsi que ceux à venir. Je souhaite également remercier Christophe Coutanceau pour avoir accepté de présider le jury et pour son intérêt envers les travaux menés au laboratoire. Angeline Poulon, je te remercie sincèrement pour l'aide précieuse que tu m'as apportée durant cette thèse. Les discussions que nous avons eues et les solutions que tu as proposées ont grandement contribué à la qualité du travail présenté. Enfin, je remercie Pierre Guillot d'avoir examiné mes travaux et pour nos échanges très enrichissants.

Un grand merci à mes encadrants de thèse avec qui j'ai partagé ces trois années. Ma motivation première pour entreprendre cette thèse était d'apprendre, et grâce à vous, cet objectif a été largement atteint. Alain, que dire, les mots me manquent... Merci pour ta bonne humeur et tes petites histoires quotidiennes. Avec toi, l'instrumentation et la mise en place d'un banc expérimental semblent si simples... Jean-Christophe, merci d'avoir partagé ton expérience avec moi. Il m'a toujours fallu quelques jours pour comprendre tes explications, mais une fois le voile levé, tout s'éclaire. Enfin, Stéphane, merci de m'avoir accompagné dans cette aventure. Grâce à ton soutien et ta bienveillance, j'ai réussi à mettre mes incertitudes de côté et à prendre confiance en moi. Je peux le dire maintenant, je suis fier de mon travail.

Je tiens également à remercier les chercheurs de l'équipe, Jean-Luc Battaglia, Andrzej Kusiak, Marie-Marthe Groz et Jérémie Maire, pour avoir partagé leur savoir avec moi. Marie-Marthe, je te remercie d'avoir pris le temps de corriger les équations de mon manuscrit et de t'être inquiétée pour mes vacances (que je vais prendre). Jérémie, j'espère que nos discussions t'aideront pour les prochains thésards. Si jamais tu as besoin de moi, je serai à l'escalade sur la 7b+ ouverte par Florian.

J'ai eu l'occasion d'interagir avec des chercheurs à l'extérieur du laboratoire, notamment avec Dominique Michau. Dominique, je suis ravie d'avoir eu l'occasion de travailler avec toi. Merci pour ton temps et ta bienveillance. Votre bonne humeur avec Angéline

est contagieuse, et je suis ravie que notre rencontre ait permis d'établir une collaboration entre nos deux laboratoires. À Gérard Clisson, un grand merci pour ton aide pour la microfabrication !

À mes collègues, merci d'avoir été l'arc-en-ciel derrière les nuages. Coline, Hamza, Thomas, merci de m'avoir si bien accueillie et aidée. Je pense que nous pouvons officiellement fermer le club de la loose puisque nous sommes tous arrivés au bout du tunnel. Malo, Théo, Célia et Hugo qu'est-ce qu'on rigole ici ! Pour leur bonne humeur qui m'a permis de garder le sourire, merci. Je voudrais également remercier Clément et Kevin, pour les moments que nous avons partagés, pour leur aide et leur soutien. Notre amitié s'étend au-delà du laboratoire et de l'Atlantique. Kevin, you will always be welcome in your adopted family.

À toute ma famille, merci à vous tous d'être venus jusqu'à Bordeaux pour ma soutenance. Merci à mes parents de m'avoir soutenue dans ce parcours et de n'avoir jamais douté de ma réussite. Gaëtan, merci d'avoir toujours été à mes côtés. N'oublie pas que "notre différence c'est notre force!", alors force à toi.

Je voulais également remercier ma belle famille pour leurs encouragements ! J'ai été très touchée par votre soutien pendant ces trois années, merci beaucoup.

Ce paragraphe est dédié aux copains, à la famille que l'on choisit. Babouche, Camille, Clums, Carrel, Flo, Julien, Laure et Yo, quel chemin parcouru ensemble ! Merci pour votre soutien depuis l'INSA, vous avez toujours été présents pour m'aider à remonter la pente, et pour cela, un grand merci ! Il me semble que je mérite désormais le titre de Docteur Boulette. Ces trois années m'ont également permis de faire de belles rencontres avec Bastien, Clément et Matthieu, merci pour ces moments d'amitié partagés qui m'ont permis de m'évader de la thèse.

Enfin, Jules, merci à toi pour ta patience et ton soutien dans toutes ces épreuves. Après avoir lu le manuscrit et écouté ma présentation dix fois, tu as pu remarquer que le résultat est un peu plus complexe que 12. Ce diplôme marque la fin d'une période, mais il annonce également le début de nouveaux projets que j'ai hâte de réaliser avec toi, mon compagnon de route.

Résumé

Les piles à combustible sont des dispositifs qui transforment l'énergie stockée dans un oxydant et un réducteur en électricité grâce à des réactions électrochimiques. La technologie la plus mature pour réaliser cette conversion est la pile à hydrogène à membrane échangeuse de protons (PEMFC), mais d'autres systèmes alternatifs comme les piles à combustible microfluidiques (PCM) émergent. Les PCM sont des systèmes de taille réduite qui utilisent des réactifs liquides à température et pression ambiante. Les dimensions du canal (entre 1-5 mm de large et 20-100 μm de haut) entraînent un écoulement co-laminaire des réactifs permettant de retirer la membrane. En contrepartie, le rendement et la densité de puissance des PCM sont dépendants du transfert de charges et de masse dans ces fluides.

À ce jour, les méthodes de caractérisation existantes sont plutôt basées sur l'électrochimie (courbe de polarisation, mesure d'impédance...). Ces méthodes permettent d'avoir une caractérisation globale du système mais ne fournissent pas d'informations locales sur les phénomènes de transport de masse. Pour l'étudier, la littérature se penche principalement sur la modélisation numérique qui simule le champ de concentration et les performances de la PCM pour différentes architectures et conditions opératoires. Toutefois, leur utilisation repose sur la connaissance de paramètres *in situ* tels que le coefficient de diffusion massique D et le coefficient de réaction k_0 . Dans ces travaux, ces paramètres sont généralement approximatés, pouvant diminuer la précision des résultats numériques. De plus, les champs de concentration des réactifs n'ont à ce jour pas été étudiés expérimentalement. Ainsi, cette thèse a pour but de répondre à ces besoins en développant une nouvelle méthode d'imagerie quantitative pour la caractérisation du champ de concentration dans une PCM en fonctionnement.

Dans un premier temps, les travaux se sont portés sur le développement du banc de spectroscopie visible pour étudier le phénomène d'interdiffusion. Cette étude a permis d'estimer le coefficient D du permanganate de potassium dans l'acide formique. Ces solutions ont été spécifiquement choisies car ce sont celles utilisées dans la PCM développée pour la suite de l'étude.

Le banc de spectroscopie a ensuite été adapté pour étudier le champ de concentration 2D en régime permanent d'une PCM en fonctionnement. Le banc de spectroscopie a permis de mettre en évidence des variations de concentration de 2 à 3 mM de permanganate de potassium. Les résultats expérimentaux ont été couplés avec un modèle analytique du transfert de masse (advection/réaction/diffusion) développé durant la thèse. Ce modèle

permet de modéliser le champ de concentration en moins d'une seconde et d'implémenter un algorithme de minimisation pour déterminer le k_0 . Selon les densités de courant de la PCM, les variations de concentration mises en jeu étant parfois très faibles (quelques μM), une autre technique de caractérisation a été mise en place pour améliorer la sensibilité de la mesure.

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, une méthode basée sur la modulation du courant et donc du champ de concentration a été développée. La démodulation du signal a permis de réduire significativement le bruit, et des concentrations de 20 μM ont ainsi été estimées. Un second modèle analytique décrivant le champ modulé a été établi et implémenté dans une méthode inverse pour estimer k_0 et D à différentes fréquences. La méthode proposée a permis de déterminer le k_0 associé à la variation de concentration.

En conclusion, les méthodes de caractérisation proposées dans cette thèse permettent d'estimer quantitativement le transfert de masse et la cinétique de réaction à partir du champ de concentration 2D d'une PCM. Cette technique a été appliquée à la PCM, mais elle peut être adaptée à un système micrométrique où des phénomènes de diffusion, d'advection et de réaction se produisent, comme cela est courant en biologie ou en chimie.

Abstract

Fuel cells are devices that convert the energy stored in an oxidant and a reductant into electricity through electrochemical reactions. The most mature technology for achieving this conversion is the proton exchange membrane hydrogen fuel cell (PEMFC), but other alternative systems such as microfluidic fuel cells (MFCs) are emerging. PCMs are small-scale systems that use liquid reactants at ambient temperature and pressure. The dimensions of the channel (between 1-5 mm wide and 20-100 μm moved. On the other hand, the efficiency and power density of PCMs are dependent on charge and mass transfer within these fluids.

To date, existing characterisation methods have tended to be based on electrochemistry (polarisation curve, impedance measurement, etc.). These methods provide an overall characterisation of the system but do not provide local information on mass transport phenomena. To study this, the literature focuses mainly on numerical modelling, which can be used to simulate the concentration field and PCM performance for different architectures and operating conditions. However, their use relies on the knowledge of in situ parameters such as the mass diffusion coefficient D and the reaction coefficient k_0 . In this work, these parameters are generally approximated, which can reduce the accuracy of the numerical results. Furthermore, the concentration fields of the reactants have not been experimentally studied to date. The aim of this thesis is therefore to meet these needs by developing a new quantitative imaging method for characterising the concentration field in an operating PCM.

Initially, the work focused on developing a visible spectroscopy bench to study the interdiffusion phenomenon. This study made it possible to estimate the diffusion coefficient of potassium permanganate in formic acid. These solutions were specifically chosen because they are those used in the PCM developed for the rest of the study.

The spectroscopy bench was then adapted to study the steady-state 2D concentration field of a PCM in operation. The spectroscopy bench was used to demonstrate concentration variations of 2 to 3 mM of potassium permanganate. The experimental results were coupled with an analytical mass transfer model (advection/reaction/diffusion). This direct model, developed during the thesis, allows the concentration field to be modelled in less than 1 s and was implemented in a minimisation algorithm to determine the k_0 . Depending on the current densities of the PCM, the concentration variations involved are sometimes very small (a few μM), so another characterisation technique was implemented to improve the sensitivity of the measurement.

To improve the signal-to-noise ratio, a method based on modulating the current and therefore the concentration field was developed. Demodulation of the signal significantly reduced the noise, and concentrations of 20 μM were estimated. A second analytical model describing the modulated field was established and implemented in an inverse method to estimate k_0 and D at different frequencies. The proposed method made it possible to determine the reaction rate associated with the concentration variation.

In conclusion, the characterisation methods proposed in this thesis enable the mass transfer and reaction kinetics to be estimated quantitatively from the 2D concentration field of a PCM. This technique has been applied to PCM, but it can be adapted to a micrometric system where diffusion, advection and reaction phenomena occur, as is common in biology or chemistry.

Liste des Acronymes

2D, 3D	Deux et trois Dimensions
DL	Digital Level
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FFT	Fast Fourier Transform
fps	frame per second
FTIR	Fourier Transform InfraRed (Spectroscopy or Spectrometer)
IR	Infrarouge
OCV	Open Circuit Voltage
PàC	Pile à Combustible
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PCM	Pile à Combustible Microfluidique
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PGMEA	Propylene glycol methyl ether acetate
SNR	Signal to Noise Ratio (rapport signal sur bruit)
UV	Ultraviolets

Nomenclature

Lettres latines

ΔC	Variation de concentration	mol/L ou M
ΔE	Potentiel global de la PCM	V
ΔE_{ref}	Potentiel de référence de la PCM	V
A	Absorbance	-
C	Concentration du réactif	mol/L ou M
C_{GC}	Capacité de Gouy-Chapman	F/cm ²
C_H	Capacité de Helmholtz	F/cm ²
C_n	Concentration normalisée	-
D	Coefficient de diffusion	mm ² /s
D_H	Diamètre hydraulique	mm
E	Tension	V
$\mathcal{E}$	Efficacité coulombique	-
E_a^0	Potentiel de demi-réaction à l'anode	V
E_c^0	Potentiel de demi-réaction à la cathode	V
E_a	Potentiel à l'anode	V
E_c	Potentiel à la cathode	V
F	Constante de Faraday	C/mol
f	Fréquence	Hz
H	Hauteur du canal	µm
I	Courant	A
i_0	Courant d'échange	A/m ² ou mA/mm ²
I	Intensité du signal mesuré	DL
I_0	Intensité du signal de référence	DL
j	Densité de courant	A/m ² ou mA/mm ²

J	Fonction objective	-
k_0	Taux de réaction	mm/s
L	Longueur du canal	mm
l	trajet optique	μm
l_c	Largeur du canal	mm
l_e	largeur de l'électrode	μm
$\dot{N}$	Débit Molaire surfacique	$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$
n	Nombre d'électrons échangés	-
P	pression	Pa
P_e	Nombre de Peclet	-
Q_v	Débit	$\mu\text{l}/\text{min}$
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J}/\text{K mol}$
Re	Nombre de Reynolds	-
$S_y(x)$	Sensibilité de y au paramètre x	unités de y
T	Température	K
t	temps	s
v_{mean}	vitesse moyenne	mm/s

Lettres grecques

α	Coefficient de transfert de charge	-
γ	Rapport d'aspect	-
ϵ	Coefficient d'absorption	$\mu\text{M}^{-1}.\mu\text{m}^{-1}$
η	Sur tension	V
η_a	Sur tension anodique	V
η_A	Pertes d'activation	V
η_c	Sur tension cathodique	V
η_M	Pertes massiques	V
η_R	Pertes ohmiques	V
λ	Longueur d'onde	nm
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ρ	Masse volumique	kg/m^3
σ_y	Ecart-type de y	unités de y
ϕ	Phase	rad
ω	Fréquence angulaire	rad/s

Table des matières

1	Présentation des piles à combustible microfluidiques et placement de la thèse	3
1.1	Introduction	3
1.2	Principe de fonctionnement	4
1.2.1	Définition d'une PCM	4
1.2.2	Les phénomènes d'activation et de transport de charges	7
1.2.3	Le transport massique	10
1.3	Revue de littérature	13
1.3.1	Réactifs utilisés pour les PCM	13
1.3.2	Présentation des différentes géométries de PCM	16
1.4	Placement de la thèse	18
2	Caractérisation du phénomène d'interdiffusion dans un canal microfluidique	21
2.1	Introduction	21
2.2	Méthodes de caractérisation optiques pour l'étude du coefficient de diffusion	23
2.3	Modélisation du phénomène d'interdiffusion	25
2.3.1	Validité du modèle analytique	27
2.4	Présentation du dispositif expérimental	30
2.4.1	Fabrication de la puce microfluidique	30
2.4.2	Banc de spectroscopie visible	31
2.4.3	Calibration du banc de spectroscopie visible	32
2.5	Résultats expérimentaux	34
2.5.1	Mesure de l'absorbance	34
2.5.2	Champs de concentration	35
2.5.3	Estimation du coefficient de diffusion	37
2.5.4	Discussion	40
2.6	Conclusion	40

3	Caractérisation du transfert de masse dans une pile à combustibe en fonctionnement	43
3.1	Introduction	43
3.2	Méthodes de caractérisation pour les PCM	45
3.2.1	Etat de l'art sur les méthodes expérimentales	45
3.2.2	Méthodes basées sur la modélisation	47
3.3	Modélisation de la PCM en régime permanent	50
3.3.1	Solution semi-analytique 2D	50
3.3.2	Vérification du modèle	55
3.3.3	Etude de sensibilité	57
3.4	Etude du champ de concentration dans une PCM	59
3.4.1	Fabrication de la PCM	59
3.4.2	Dispositif expérimental	62
3.5	Méthodes et résultats	64
3.5.1	Caractérisation du transfert de charges	64
3.5.2	Cartographie du champ de concentration à la cathode	65
3.5.3	Estimation de paramètres	68
3.5.4	Discussion	70
3.6	Conclusion	72
4	Caractérisation de la PCM en régime fréquentiel	75
4.1	Introduction	75
4.2	Etat de l'art sur l'analyse fréquentielle des PCM	76
4.2.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique	76
4.2.2	Caractérisation des piles à combustibles aux basses fréquences	78
4.3	Établissement d'un modèle pour l'étude fréquentielle	80
4.3.1	Présentation du modèle semi-analytique	80
4.3.2	Vérification des hypothèses du modèle semi-analytique	86
4.3.3	Etude de sensibilité	89
4.4	Protocole expérimental	91
4.4.1	Mesures 3 électrodes en régime modulé	91
4.4.2	Modulation de la concentration	93
4.5	Résultats expérimentaux	95
4.5.1	Etude dans l'espace fréquentiel et démodulation	95
4.5.2	Cartographies du module et de la phase	97
4.5.3	Estimation du taux de réaction	100
4.5.4	Discussion	102
4.6	Conclusion	103

A Interdiffusion measurements in thermally controlled microchannel using infrared spectroscopic imaging	109
B Calculs des surpotentiels à l'anode et à la cathode	119
C Etude postmortem de la surface de l'électrode	121
D Champ de concentration pour $I=40\ \mu\text{A}$	125
E Transformées de Laplace inverse	127
F Modulation de la concentration à 40 mHz et 60 mHz	129
Bibliographie	133
Table des figures	146
Liste des tableaux	152

Introduction générale

Les recherches présentées dans cette thèse ont été conduites au sein de l'institut de mécanique et d'ingénierie (I2M) dans le département TREFLE (Transferts Fluides Énergétique) de l'I2M. Le département regroupe toutes les activités de recherche liées à la mécanique des fluides et des transferts. Il est structuré en plusieurs groupes thématiques, parmi lesquels figure l'équipe ICT (Imagerie et Caractérisation Thermique). L'activité principale du groupe ICT est la caractérisation thermique quantitative ainsi que l'étude des systèmes de stockage et de conversion d'énergie à l'aide de méthodes non destructives basées sur l'imagerie.

Le savoir faire de l'équipe repose sur la combinaison de techniques d'imagerie associées aux méthodes inverses. Les équipements présents au laboratoire permettent d'étudier les phénomènes de transfert (chaleur et masse) ou encore la composition chimique de fluides ou de gaz dans une gamme spectrale allant du visible au térahertz. L'analyse des systèmes est également multi-échelles puisque les méthodes de caractérisation développées permettent d'étudier des phénomènes allant du nanomètre au centimètre.

Depuis plusieurs années, l'équipe ICT collabore avec des laboratoires extérieurs dont le LOF (Laboratory Of Future) de Solvay. Les interactions entre les deux entités ont permis de développer la caractérisation des phénomènes de transfert à l'échelle micrométrique avec notamment l'utilisation de puce microfluidique. Ainsi, plusieurs méthodes pour estimer les sources de chaleur et les diffusivités de fluides circulant dans des microcanaux ou des gouttelettes ont été développées et sont détaillées dans des publications communes [5–11].

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans la continuité de ceux qui ont été menés au laboratoire. Ils abordent plus spécifiquement l'étude des phénomènes de transfert au sein d'une pile à combustible microfluidique (PCM). Ces dispositifs micrométriques

peuvent être considérés comme des systèmes dans lesquels, sous l'effet d'une excitation locale (dans ce cas, une réaction chimique), le champ de concentration est modifié. Grâce à l'expertise de l'équipe en imagerie, méthodes inverses et en électrochimie, une caractérisation du transfert de masse de ce système sera développée. La nouvelle technique d'imagerie aura pour but d'améliorer la compréhension et la caractérisation des transferts dans une PCM. Toutefois, elle peut être étendue à d'autres domaines où la caractérisation des transferts de masse, charge et chaleur en microfluidique sont mis en jeu.

Le manuscrit présenté est divisé en 4 parties. Dans le premier chapitre, nous présenterons le principe de fonctionnement des PCM. Nous montrerons que ces systèmes combinent plusieurs phénomènes physiques et qu'une meilleure compréhension des transferts de charges et de masse est nécessaire pour rendre ces systèmes plus performants. Ce constat permet de positionner les travaux de thèse par rapport à l'état de l'art. Dans un second chapitre, nous nous intéresserons à l'étude du transport de masse en régime permanent (cas de la diffusion pure). La méthodologie présentée reprend celle qui a été publiée durant la thèse dans le journal *Chemical Engineering Science* [75]. Cette première étude nous permettra de valider le banc expérimental développé. Le troisième chapitre sera dédié à l'étude du phénomène couplé de diffusion-advection-réaction qui se produit dans une PCM en régime permanent. Nous montrerons qu'il est possible d'imager une PCM en fonctionnement et de caractériser quantitativement le transfert de masse dans ces systèmes. On précise que le chapitre 2 reprend les résultats d'un article qui a été publié durant la thèse [4]. Enfin, le quatrième chapitre présentera une méthode de caractérisation en régime fréquentiel du phénomène couplé de diffusion-advection-réaction de la PCM. Cette technique permet d'augmenter la sensibilité du système de mesure et d'estimer des variations de concentration de quelques micromoles.

Le lecteur est invité à lire les chapitres dans l'ordre afin de suivre l'évolution de la technique de caractérisation développée. Chaque début de chapitre contient une partie dédiée à la revue de littérature des techniques utilisées pour l'imagerie ou la caractérisation des PCM. Ces rappels permettent de contextualiser les travaux menés par rapport aux techniques existantes et mettent en évidence l'innovation apportée par les travaux.

Présentation des piles à combustible microfluidiques et placement de la thèse

1.1 Introduction

Face à l'épuisement croissant des énergies fossiles et à leur impact dévastateur sur l'environnement, le développement des énergies alternatives est l'un des enjeux cruciaux de notre époque. Malgré les avancées technologiques, les énergies fossiles constituent toujours 80 % de nos ressources énergétiques¹. Ainsi, il est crucial de se tourner vers les énergies renouvelables afin de répondre de manière durable à nos besoins.

Le problème lié à l'utilisation des énergies renouvelables réside dans le fait qu'elles nécessitent des moyens de stockage, de transport et de conversion qui doivent être optimisés. Le développement de technologies facilitant la conversion de l'énergie en fonction des besoins est essentiel pour une utilisation pérenne de ces énergies alternatives.

C'est dans ce contexte que les systèmes de conversion électrochimique comme les piles à combustible (PàC) ont émergé. Utilisés pour des applications à grande échelle, ces dispositifs peuvent également se décliner à l'échelle micrométrique grâce aux piles à combustible microfluidiques (PCM). Ces dispositifs développés au début des années 2000 connaissent une popularité croissante au sein de la communauté scientifique comme le montre la Figure 1.1. Actuellement, le rendement de ces systèmes (estimé en calculant le rapport entre l'énergie récupérée par la batterie pendant la décharge et l'énergie fournie pendant la charge) est d'environ 30 % [12] mais il pourrait être augmenté à 60 % [1] en

1. Données rapportées par le Ministère de la Transition écologique et disponibles sur le site <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie-2021/11-international>

ayant une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu.

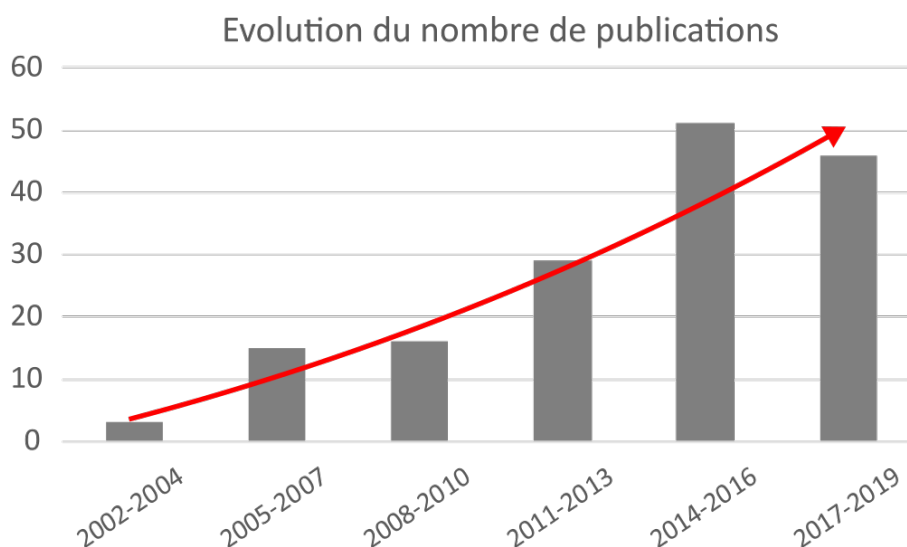


FIGURE 1.1 – Nombre de publications recensées par an sur Google Scholar à partir des mots clés "microfluidic fuel cell", "membraneless fuel cell" et "laminar fuel cell". La figure est extraite de la revue de littérature présenté par Wang et al. en 2021 [1].

Nous présenterons dans ce chapitre le principe de fonctionnement des PCM et nous montrerons que les performances de ces systèmes dépendent des transferts de masse et de charges. Dans une seconde section, nous passerons en revue les différents types de PCM qui ont été développés. La grande variété de PCM présentée démontre qu'il existe différentes façons d'optimiser les performances et qu'une amélioration de ces systèmes doit passer, entre autres, par une étude expérimentale du transfert de masse. La revue de littérature nous permettra de poser le contexte dans lequel se situe le travail présenté dans ce manuscrit.

1.2 Principe de fonctionnement

1.2.1 Définition d'une PCM

Le principe de fonctionnement fondamental des PCM est similaire à celui des PàC car ce sont des systèmes qui convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions électrochimiques. Avec la miniaturisation des techniques, de nouveaux besoins en matière de source d'énergie ont émergé, rendant impératif la réduction de la taille des PàC. Pour répondre à ce besoin, les PCM ont été considérées comme une solution pour convertir l'énergie électrochimique. Une PCM est définie comme une pile à combustible dans laquelle l'écoulement des fluides, les sites de réaction et les structures d'électrodes

sont confinés dans un canal microfluidique [3]. Grâce aux dimensions micrométriques du canal, l'écoulement des fluides dans la PCM est laminaire. Ce régime d'écoulement est caractérisé par un faible nombre de Reynolds $Re = \rho v_{mean} D_h / \mu$ avec ρ la masse volumique en $[\text{kg}/\text{m}^3]$, v_{mean} la vitesse moyenne en $[\text{m}/\text{s}]$, D_h le diamètre hydraulique en $[\text{m}]$ et μ la viscosité dynamique en $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$. Lorsque le nombre de Reynolds est faible (< 2000), la solution anodique et la solution cathodique s'écoulent l'une contre l'autre dans le canal dans un régime dit co-laminaire. La particularité des PCM repose donc sur le fait qu'elles n'ont pas de membrane pour séparer la partie anodique et cathodique comme illustré sur la Figure 1.2 .

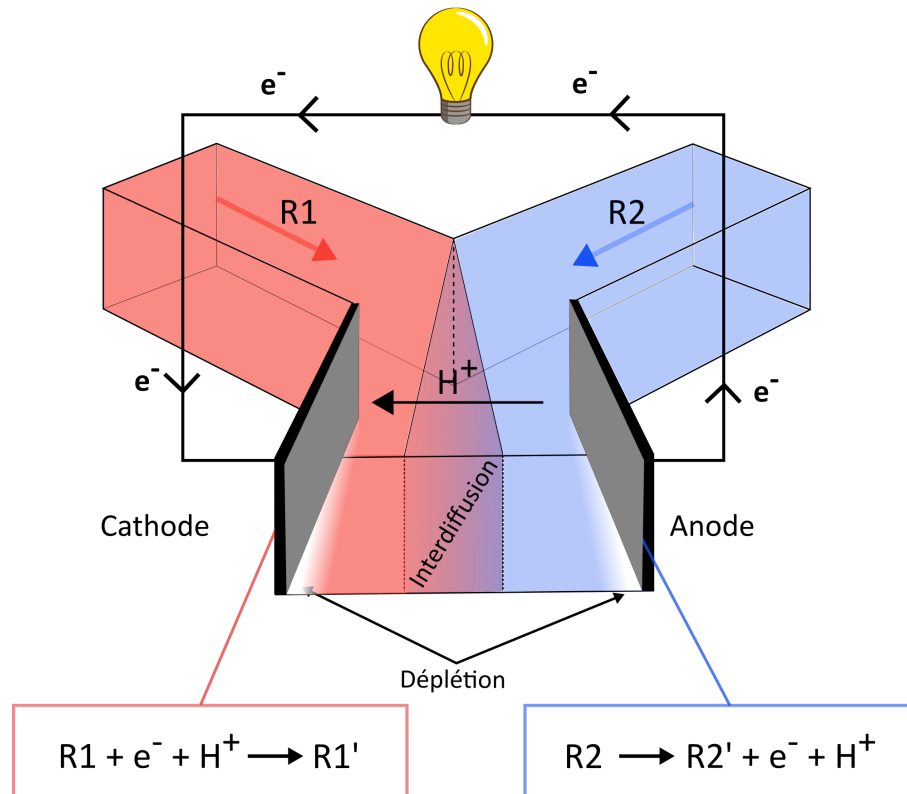


FIGURE 1.2 – Schéma d'une PCM.

Les étapes essentielles au fonctionnement de la PCM sont listées ci-dessous :

1. Transport des réactifs : pour que la PCM produise un courant, elle doit être continuellement alimentée en réactifs. A cette échelle, l'écoulement des réactifs dans le canal microfluidique est régi par les phénomènes d'advection et de diffusion. Les performances des PCM dépendent fortement du transport des réactifs car cela détermine la quantité de matière qui sera disponible pour la réaction électrochimique.
2. Réactions chimiques : une fois les réactifs dans la structure, la réaction d'oxydation se produit à l'anode tandis que le phénomène de réduction se produit à la cathode. Le courant généré est en partie lié à la vitesse des réactions électrochimiques. Ainsi,

plus la réaction est rapide, plus la PàC produit un courant élevé, ce qui a pour effet d'augmenter sa densité de courant. Les catalyseurs sont les éléments clés qui permettent d'augmenter la vitesse et l'efficacité des réactions électrochimiques. Ainsi, les performances des piles à combustible sont très dépendantes des choix structuraux, des composants du catalyseur et des réactifs.

3. Conduction des protons dans la cellule : comme nous avons pu le montrer précédemment, des protons sont générés à l'anode et doivent circuler via l'électrolyte jusqu'à la cathode. Le transport dans l'électrolyte n'est pas un phénomène efficace et représente une source de pertes importantes dans les PàC [115]. Les PCM sont des systèmes qui ont donc généralement des distances inter électrodes de quelques millimètres. Le transport des électrons est quant à lui plus optimisé puisqu'ils sont transférés via le circuit externe physique de la PàC.
4. Évacuation des produits : c'est la dernière étape du processus, les particules produites ou en excès sont évacuées par les sorties prévues. L'excès de réactif permet de quantifier l'efficacité coulombique abordée dans la section 1.2.3.

Les performances des PCM sont évaluées à l'aide de la courbe de polarisation qui rapporte la variation de potentiel de cellule en fonction du courant produit. Une courbe de polarisation "typique" est illustrée Figure 1.3.

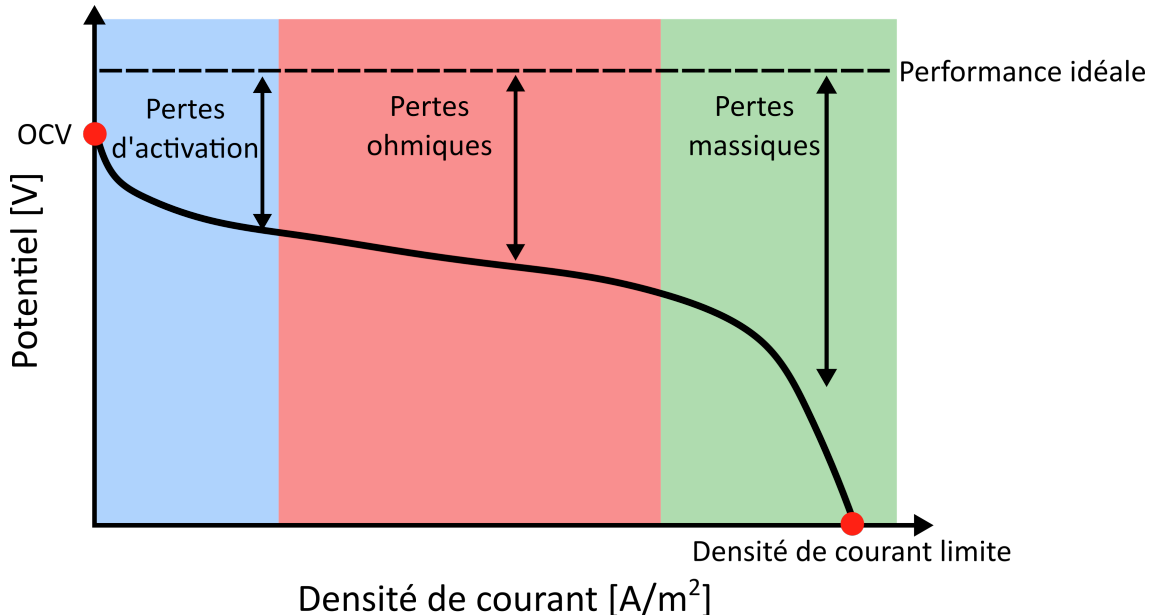


FIGURE 1.3 – Schéma d'une courbe de polarisation

Dans le cas idéal, le potentiel de la cellule reste constant ; cependant, à mesure que le courant augmente le potentiel de la cellule diminue. Les principaux mécanismes qui causent la chute de potentiel sont illustrés sur la Figure 1.3. On distingue alors 3 sources majeures de pertes de performances [13, 14] :

- Source 1 : les pertes d'activations η_A en [V] qui correspondent à l'énergie nécessaire à apporter au système pour que la réaction électrochimique se produise.
- Source 2 : les pertes ohmiques η_R en [V] causées par la conduction ionique, la conduction électronique dans le catalyseur et les contacts au niveau des électrodes.
- Source 3 : les pertes de transport de masse η_M en [V]. Ces pertes sont liées à l'acheminement et l'évacuation des réactifs/produits dans le microcanal.

On peut alors écrire que le potentiel de la pile ΔE [V] comme :

$$\Delta E = \Delta E_{ref} - \eta_A - \eta_R - \eta_M, \quad (1.1)$$

avec ΔE_{ref} le potentiel de référence de la PCM en [V], η_A le potentiel lié aux pertes d'activation en [V], η_R le potentiel lié aux pertes ohmiques en [V] et η_M le potentiel lié au pertes via le transport de charges en [V].

Dans la partie suivante, nous détaillerons les processus liés aux pertes citées ci-dessus. Les pertes d'activation et ohmiques seront abordées ensemble puis dans une autre section, les pertes liées au transfert de masse seront détaillées.

1.2.2 Les phénomènes d'activation et de transport de charges

Lorsqu'une réaction électrochimique se produit, elle entraîne une consommation des réactifs et l'apparition de surtension à cause de l'irréversibilité des réactions. La consommation des réactifs suit la loi de Faraday :

$$\dot{N} = j/nF. \quad (1.2)$$

$\dot{N}$ est le débit molaire surfacique [mol/m².s], n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday en [C/mol] et j est la densité de courant en [A/m²], décrite par la loi de Butler-Volmer tel que :

$$j = i_o \left[\frac{C_{red}}{C_{red}^0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta_c}{RT}\right) - \frac{C_{ox}}{C_{ox}^0} \exp\left(\frac{-\alpha F\eta_a}{RT}\right) \right], \quad (1.3)$$

avec i_o le courant d'échange en [A/m²], C_{red} et C_{ox} les concentrations du réducteur et de l'oxydant en [M], α le coefficient de transfert de charge, R la constante des gaz parfait en [J/K mol], T la température en [K], F la constante de Faraday en [C/mol] et η le surpotentiel à l'anode et la cathode en [V]. Si l'on considère uniquement le côté cathodique,

l'équation 1.4 peut être réécrite et simplifiée en introduisant le taux de réaction k_0 comme :

$$j = i_o \left[\frac{C_{ox}}{C_{ox}^0} \exp\left(\frac{-(\alpha)F\eta_a}{RT}\right) \right] = k_0 n F C_{ox}, \quad (1.4)$$

avec k_0 le taux de réaction en [mm/s] qui dépend du courant d'échange et du surpotentiel. Les surpotentiels à l'anode et à la cathode sont, par ailleurs, liés aux pertes d'activation de la PCM. Ils traduisent l'énergie supplémentaire qui doit être apportée au système pour compenser l'irréversibilité du transfert de charges afin d'obtenir la valeur demandée de courant [15]. Dans une PCM, on définit les potentiels suivants :

- E_a est le potentiel à l'anode en [V].
- E_a^0 est le potentiel de référence de la demi-réaction à l'anode en [V].
- E_c est le potentiel de la cathode en [V].
- E_c^0 est le potentiel de référence de la demi-réaction à la cathode en [V].
- ΔE_{ref} est le potentiel de réaction à l'équilibre en [V] $\Delta E_{ref} = E_c^0 - E_a^0$.

Leurs évolutions à l'anode et à la cathode peuvent être schématisées par la Figure 1.4.

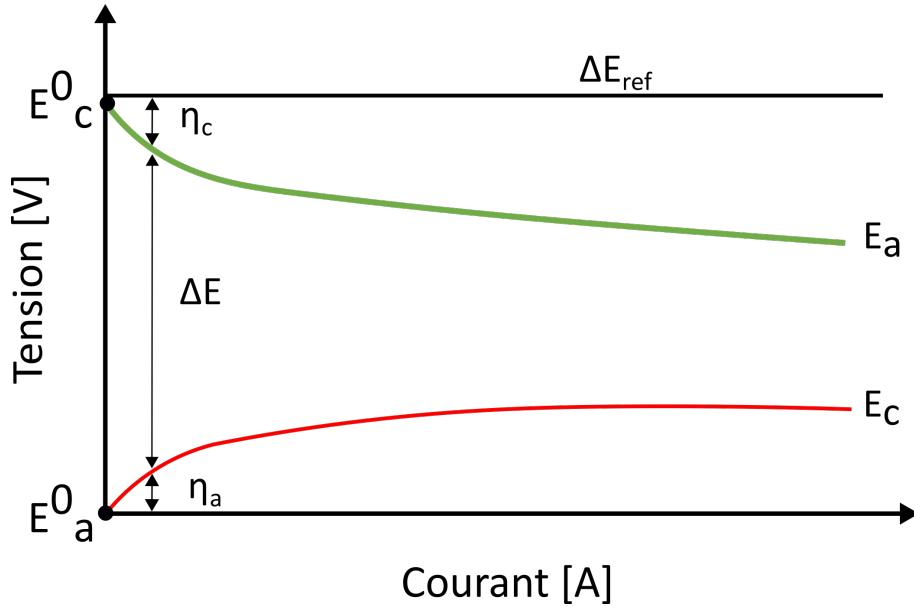


FIGURE 1.4 – Évolution des surtensions cathodique η_c et anodique η_a depuis leur potentiel de références E_c^0 et E_a^0 . Le potentiel de la pile E_{pile} correspond à la différence de potentiel $E_c - E_a$.

Aux faibles courants, les pertes sont principalement liées aux pertes d'activation et le potentiel de la pile ΔE est :

$$\Delta E \approx \Delta E_{ref} - \eta_A$$

avec $\eta_A = \eta_c + \eta_a$.

On s'intéresse désormais au terme η_R de l'équation 1.1 qui correspond aux pertes ohmiques. Les pertes ohmiques sont liées à la mobilité des électrons dans les électrodes, les câbles, les connecteurs mais aussi à la mobilité des ions dans l'électrolyte.

Lorsque la réaction électrochimique se produit, les électrons sont transférés vers la cathode via un circuit physique comportant des composants qui présentent une résistance ohmique propre. Des éléments tels que les connecteurs contribuent ainsi aux pertes ohmiques. De plus, les protons générés à l'anode doivent traverser le canal pour atteindre la cathode et participer à la réaction d'oxydation. Pour cela, un électrolyte de support est mélangé aux réactifs afin de faciliter le déplacement des charges H^+ de l'anode vers la cathode. Une solution d'acide formique à 0,5 M a une conductivité de 0,2 S/cm² [66] tandis que la conductivité d'une électrode en papier carbone est d'environ 80 S/cm². Le mode de transport des protons via l'électrolyte n'est donc pas aussi efficace que pour les électrons.

Il arrive que ce transfert d'électrons ne génère pas nécessairement une réaction électrochimique. On trouve alors dans le cas d'un processus non faradique où la quantité de matière transformée par la réaction électrochimique n'est pas proportionnelle au flux d'électrons. Au lieu de contribuer à la réaction électrochimique, les charges à l'interface électrode/solution se ré-arrangent et forment ce qu'on appelle la double couche électrostatique. Cette double couche s'étend sur une distance appelée longueur de Debye et elle se comporte comme une capacité qui peut causer la diminution des performances de la PCM [16]. Plusieurs modèles tels que celui de Helmholtz ou de Gouy-Chapman ont été établis afin de décrire la capacité de la double couche. Le modèle le plus complet est celui présenté par Stern qui décrit la double couche comme une juxtaposition d'une couche compacte de capacité équivalente de type Helmholtz (C_H) et d'une couche diffuse de capacité équivalente de type Gouy-Chapman (C_{GC}) [16]. La Figure 1.5 illustre la répartition de charges à l'interface de l'électrode.

La présence de la double couche à l'interface de l'électrode peut modifier l'énergie d'activation et elle impacte également la concentration des espèces à l'interface de l'électrode [17]. On retrouve dans la littérature des travaux qui s'intéressent à l'étude du transport de charge dans le canal de la PCM [18, 19]. Bonnefont et al. ont ainsi présenté un modèle pour décrire les effets de la double couche sur la cinétique de réaction à la surface de

2. Valeur calculée à partir des informations données par le fabricant Toray sur le site <https://toray-cfe.com/en/products/carbon-paper/>

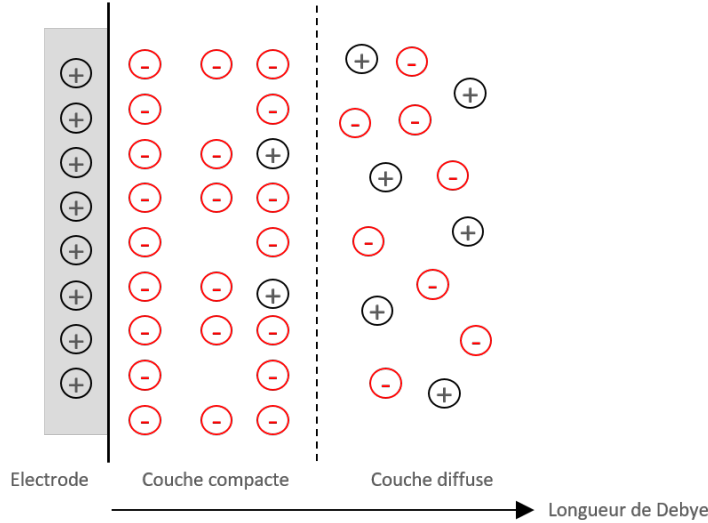


FIGURE 1.5 – Représentation de la double couche électrochimique dans le modèle de Stern. Une couche compacte de type Helmholtz (C_H) est observée proche de l'électrode et une autre couche plus diffusive de type Gouy-Chapman (C_{GC}) s'étend plus loin dans le canal jusqu'à ce que le potentiel devienne uniforme. La double couche s'étend sur une longueur caractéristique dite de Debye λ_D . Dans le cas d'une distance inter-électrode de 1 cm, $\lambda_D < 100$ nm [2].

l'électrode [2]. Dans les travaux présentés par Braff et al., un modèle analytique qui tient compte de la double couche et du transfert ionique est développé afin d'appréhender les performances de la PCM. Le modèle peut être utilisé pour optimiser les dimensions des PCM et notamment la distance entre les électrodes [20].

Cette section nous a permis d'examiner deux phénomènes ayant un impact sur les performances des PCM : les pertes d'activation et les pertes ohmiques. Cependant, aux forts courants, la source prédominante des pertes est liée au transfert de masse qui est décrite dans la section suivante.

1.2.3 Le transport massique

Le transport de masse dans une PCM peut se diviser en deux phénomènes :

- le phénomène d'interdiffusion qui a lieu à l'interface entre les deux fluides.
- le phénomène de déplétion observé à l'interface de l'électrode.

Grâce à l'écoulement laminaire, nous avons pu voir qu'il n'était pas nécessaire d'intégrer une membrane dans la PCM car les réactifs s'écoulent l'un contre l'autre vers la sortie du canal. Cependant, à l'interface entre les deux fluides, la diffusion dans la direction transverse par rapport à l'écoulement entraîne la formation d'une zone de mélange entre les solutions : c'est le phénomène d'interdiffusion.

En l'absence de réaction chimique, ce transport de masse est décrit par l'équation de convection-diffusion :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla C_i + \vec{v} C_i) = 0, \quad (1.5)$$

et la taille de la zone d'interdiffusion dépend essentiellement des conditions opératoires. Dans le cas d'une vitesse d'écoulement très faible, il est possible d'avoir un cône de diffusion qui touche une des électrodes. Ce phénomène est connu comme le phénomène de "crossover" et il peut entraîner un court-circuit dans la PCM. Il est donc important de contrôler la taille du cône via les conditions opératoires pour éviter ce crossover.

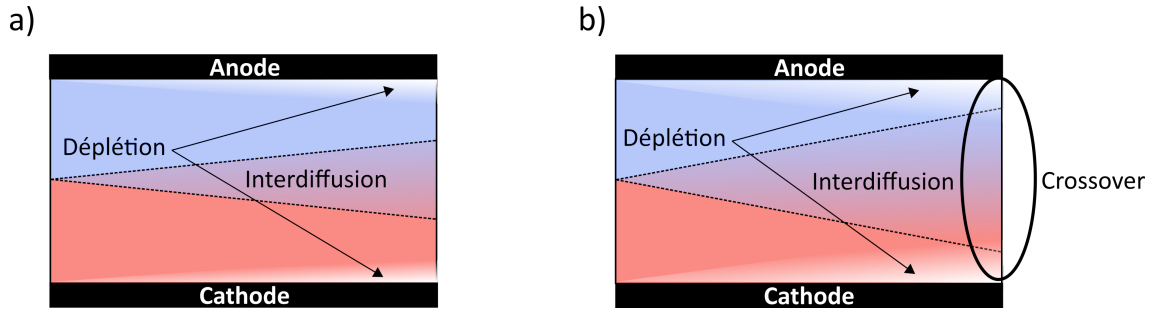


FIGURE 1.6 – a) Cône de diffusion qui se différencie des zones de déplétion. b) Lorsque le débit diminue, le cône de diffusion ainsi que les zones de déplétion s'élargissent et peuvent entrer en contact entraînant le phénomène de crossover

Ainsi, il est nécessaire d'anticiper les phénomènes de diffusion et de convection. Pour cela, le nombre de Peclet (P_e) est généralement utilisé car il permet d'appréhender l'impact des conditions opératoires et de la géométrie du système sur les phénomènes de diffusion. Il est défini comme le rapport entre les échelles de temps de diffusion et de convection tel que $P_e = v_{mean}H/D$ avec v_{mean} la vitesse moyenne d'écoulement en [mm/s], H la hauteur du canal en [mm] et D le coefficient de diffusion de l'espèce d'intérêt en [mm²/s] [21]. Pour éviter un court-circuit, un nombre de Peclet élevé, généralement de l'ordre de 1 000, est privilégié car, dans ce cas, la convection prédomine sur la diffusion [22].

On s'intéresse maintenant aux phénomènes de transport qui ont lieu à l'anode et à la cathode. Lorsqu'une réaction chimique se produit au niveau des électrodes, les réactifs sont consommés pour générer un courant que l'on estime grâce à la loi de Butler-Volmer décrite par l'équation 1.4. Le champ de concentration des espèces C_i est quant à lui gouvernée par l'équation de diffusion-advection-réaction :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla C_i + \vec{v} C_i) = P_i. \quad (1.6)$$

P_i est un terme de perte ou de production qui décrit le taux d'espèces consommées ou

produites lors de la réaction chimique à la surface de l'électrode. La densité de courant produite par une PCM est dépendante de ce taux d'espèces consommées.

Les performances de la PCM s'évaluent en terme de densité de courant produit mais aussi en utilisant l'efficacité coulombique $\mathcal{E}$ qui peut être définie comme le rapport entre le taux de réactif consommé et le flux de réactif fourni [23] :

$$\mathcal{E} = \frac{j}{nFC_0Q_v} \quad (1.7)$$

avec C_0 la concentration initiale du réactif en [M] et Q_v le débit en [µl]/min. Une faible efficacité traduit une faible consommation de réactif causée par une cinétique de réaction trop lente ou une vitesse d'écoulement trop rapide. Une efficacité plus élevée est intéressante car cela signifie que l'on obtient une plus grande quantité d'énergie par unité de réactif consommée.

Aux faibles débits (généralement $Pe < 20$), la taille de la zone de déplétion augmente, l'apport en combustible "neuf" est ralenti, ce qui augmente les pertes par transfert de masse. Il y a donc d'un côté une augmentation de l'efficacité mais au détriment d'une diminution de la densité de courant car les réactifs ne sont pas renouvelés assez rapidement. De plus, la zone d'interdiffusion peut s'étendre jusqu'à la zone de déplétion et entraîner un crossover. En résumé, l'amélioration de l'efficacité découle d'un compromis qui dépend du nombre de Peclet, influencé par le processus de diffusion, ainsi que par les dimensions de la PCM.

Cette partie nous a permis de montrer que les performances de la PCM sont limitées par les pertes d'activation, les pertes de charges et le transfert massique. Les pertes d'activation sont gouvernées par un paramètre physique appelé taux de réaction (k_0) qui permet de quantifier la cinétique des réactions. La valeur de ce paramètre est liée aux choix des réactifs, aux conditions opératoires ou encore à la température. Les pertes par transfert de masse sont quant à elles liées au phénomène de transport massique qui dépend du coefficient de diffusion (D). Cette thèse se concentre spécifiquement sur ces deux sources de pertes, car les paramètres k_0 et D peuvent être mesurés expérimentalement.

La PCM est un système multiphysique qui n'est pas trivial à appréhender, et peu de travaux expérimentaux examinant simultanément l'impact de ces deux sources de pertes sur les performances. Les solutions proposées pour améliorer ces dispositifs peuvent être regroupées en deux groupes. D'un côté on retrouve les investigations basées sur la re-

cherche du trio oxydant/combustible/catalyseur pour augmenter la densité de courant donc le taux de réaction. D'un autre côté, on retrouve les recherches qui se focalisent sur la géométrie et l'architecture des PCM pour optimiser le transfert de masse. Comme mentionné par Nasharudin et al., ces systèmes sont une source prometteuse d'énergie à petite échelle [22]. Cependant, des investigations supplémentaires sur le transfert de masse sont nécessaires afin d'atteindre des densités de puissance stables proches de 1 W/cm^2 .

1.3 Revue de littérature

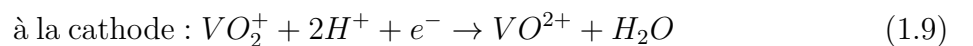
La revue de littérature de cette section présente les réactifs et les géométries couramment utilisés dans la fabrication des PCM. Elle établit les fondements de la réflexion sur le choix des réactifs et de la géométrie à adopter pour l'étude du transfert de masse. Nous aborderons ainsi l'impact des réactifs sur les performances, mais également les contraintes associées à leur utilisation. Dans une seconde partie, différentes architectures de PCM seront présentées. Bien que certaines favorisent une densité de courant élevée, elles ne sont pas nécessairement adaptées à l'implémentation d'une technique d'imagerie.

1.3.1 Réactifs utilisés pour les PCM

Pour garantir un bon fonctionnement du point de vue électrochimique, quatre éléments sont essentiels [1] :

- Un réducteur du côté de l'anode : il peut être sous forme de gaz (hydrogène ou des vapeurs d'hydrocarbures, ammoniac) ou sous forme liquide (vanadium, alcool, acide formique).
- Un oxydant à la cathode : qui peut également être sous forme de gaz (oxygène) ou liquide (peroxyde d'oxygène, permanganate de potassium).
- Un électrolyte pour assurer la conductivité ionique : il peut être un acide fort (acide sulfurique) ou une base forte (hydroxyde de potassium).
- Un catalyseur adapté au réducteur et à l'oxydant afin d'optimiser la cinétique de réaction.

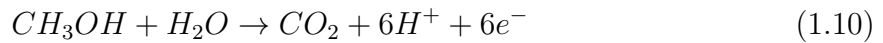
La première PCM a été présentée par Ferrigno et al. en 2002 et elle utilise le couple rédox du vanadium V(V)/V(IV) associé à un catalyseur à base de noir de platine [24]. Les réactions mises en jeu avec ce type de PCM sont :



Cette première PCM a permis d'atteindre une densité de courant de 80 mA/cm^2 . Plus tard, utilisant des électrodes poreuses en carbone, des performances allant jusqu'à 600 mA/cm^2 ont été rapportées par Lee et al [25]. Les piles vanadium comptent parmi les PCM qui permettent d'atteindre les plus grandes densités de courant [26–30]. On précisera que pour utiliser ce type de réactif, une étape de préparation des solutions est nécessaire [31]. Cette étape peut parfois être un frein dans le développement des PCM. Heureusement d'autres solutions peuvent être considérées et elles sont présentées dans la suite de cette section.

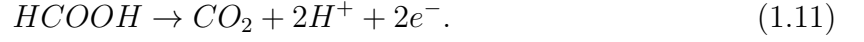
De la même manière que les PàC à membrane, le dihydrogène (H_2) associé au dioxygène (O_2) est un combustible exploitable pour les PCM. Pour des applications portables à l'échelle micrométrique, l'hydrogène et l'oxygène ne peuvent pas être stockés sous forme de gaz comme pour les PàC. Ainsi, il a été proposé de dissoudre ces gaz dans des solutions afin de les acheminer dans le microcanal. Cependant, l'hydrogène étant peu soluble dans l'eau, les performances rapportées sont plutôt faibles (inférieures à 2 mA/cm^2) [32–34]. Afin de résoudre ce problème, des PCM "ouvertes" ont été développées afin de capter l'oxygène de l'air ambiant grâce à des électrode poreuses. Ce type de PCM est abordé dans la section suivante et a joué un rôle crucial dans l'amélioration des performances, permettant ainsi d'atteindre des densités de courant jusqu'à 1700 mA/cm^2 [35]. D'autres solutions ont été envisagées pour l'utilisation d' H_2 et d' O_2 sous forme de gaz en tant que réactifs [36]. Cependant le problème du stockage de gaz demeure et pose un problème pour l'implémentation dans des systèmes portables.

Afin de pallier ce problème de stockage, le méthanol (CH_3OH) a été considéré comme combustible car de par sa forme liquide, il est facile à stocker et à transporter. Les performances rapportées par la littérature montrent que les PCM au méthanol permettent d'atteindre 200 mA/cm^2 [37]. L'oxydation du méthanol est de la forme :



L'oxydation du méthanol n'est pas directe et lors de la réaction intermédiaire, du CO est produit. Or, le méthanol est généralement associé à un catalyseur en platine et la production de CO dégrade ce catalyseur, c'est le phénomène d'empoisonnement. Ainsi on utilise plutôt des catalyseurs à base de platine-ruthénium (Pt-Ru) [38–41]. L'oxidant généralement associé au méthanol est l' O_2 sous forme de gaz [42–44] ou dissout dans un électrolyte [45,46]. Le peroxyde d'oxygène (H_2O_2) peut également être utilisé [38,47] mais il génère des bulles qui perturbent l'écoulement.

Un autre combustible fréquemment utilisé dans les PCM est l'acide formique ($HCOOH$). L'oxydation de l'acide formique est de la forme :



A cause du nombre réduit d'électrons libérés lors de l'oxydation, l'énergie spécifique de l'acide formique est plus faible que celle du méthanol. De plus, comme le montre l'équation 1.11, l'oxydation de l'acide formique peut générer une grande quantité de bulles de CO_2 qui peuvent venir perturber l'écoulement et donc les performances [48]. Le catalyseur généralement associé à l' $HCOOH$ est le platine mais il est préférable d'utiliser du palladium afin d'éviter le phénomène d'empoisonnement à l'anode [49]. L'acide formique a tout d'abord été associé à un oxydant à base d' O_2 dissout dans de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Les performances obtenues avec ce couple étant relativement faibles (entre 2 mA/cm² [50, 51] et 12 mA/cm² [51]), des PCM avec des électrodes poreuses ont ensuite été développées afin d'exploiter l' O_2 sous forme gazeuse [48, 52–54]. Avec du O_2 de l'air ambiant, Ortega et al. [55] ont atteint des densités de courant allant jusqu'à 500 mA/cm².

Le permanganate de potassium peut également être utilisé comme oxydant [21, 56–58] et permet notamment d'augmenter le potentiel de la PCM [59]. Les performances rapportées dans la littérature ne sont pas aussi élevées qu'avec le dioxygène sous forme de gaz mais les PCM peuvent tout de même produire jusqu'à environ 10 mA/cm² [60]. Le permanganate présente l'avantage d'être facilement accessible car peu dangereux à utiliser. Cependant, lors de la réduction du $KMnO_4$, des précipités d'oxyde de manganèse (MnO_2) insolubles sont produites. Il a été observé que ces petites particules peuvent dégrader les performances si elles se sont pas évacuées du canal car elles peuvent boucher les sites réactionnels à la surface de l'électrode [4].

Cette section a permis de mettre en avant les solutions fréquemment utilisées pour les PCM, ainsi que les ordres de grandeur des densités de courant qui leur sont associées. Comme nous l'avons constaté, le choix du trio oxydant/réducteur/catalyseur est crucial pour maximiser les performances. Cependant, un couple oxydant/réducteur avec les meilleures performances n'est pas nécessairement celui qui sera le plus adapté pour implémenter une technique d'imagerie. Dans le cas où l'on souhaite imager le champ de concentration dans un canal, il est préférable d'utiliser des solutions qui ne génèrent pas de gaz afin de garder un écoulement co-laminaire et mono-phasique.

Dans ce contexte, le peroxyde d'oxygène n'est donc pas privilégié, bien que les performances rapportées soient meilleures qu'avec d'autres solutions (i.e. l'oxygène dissous dans l'acide sulfurique). Dans la section suivante, nous verrons que l'utilisation d'un oxydant

gazeux (O_2 de l'air) entraîne des contraintes sur la géométrie de la cellule et limite donc son utilisation avec une technique d'imagerie. Ainsi, pour les travaux de thèse, le choix s'est porté sur le couple $HCOOH/KMnO_4$ en raison de la facilité d'achat des solutions, de l'absence d'étapes de préparation (sauf dilution), et des performances relativement élevées (28 mA/cm^2 [57]). Néanmoins, le choix des réactifs n'est pas le seul aspect à considérer lors de la conception de la PCM pour l'imagerie. La section suivante est dédiée à la présentation des différentes architectures proposées pour améliorer les performances des PCM et à évaluer leur compatibilité avec une technique d'imagerie.

1.3.2 Présentation des différentes géométries de PCM

Grâce au développement des techniques de microfabrication, les géométries de PCM ont pu se diversifier, et on compte désormais une dizaine d'architectures différentes [3, 61, 62]. Les plus couramment utilisées sont présentées sur la Figure 1.7.

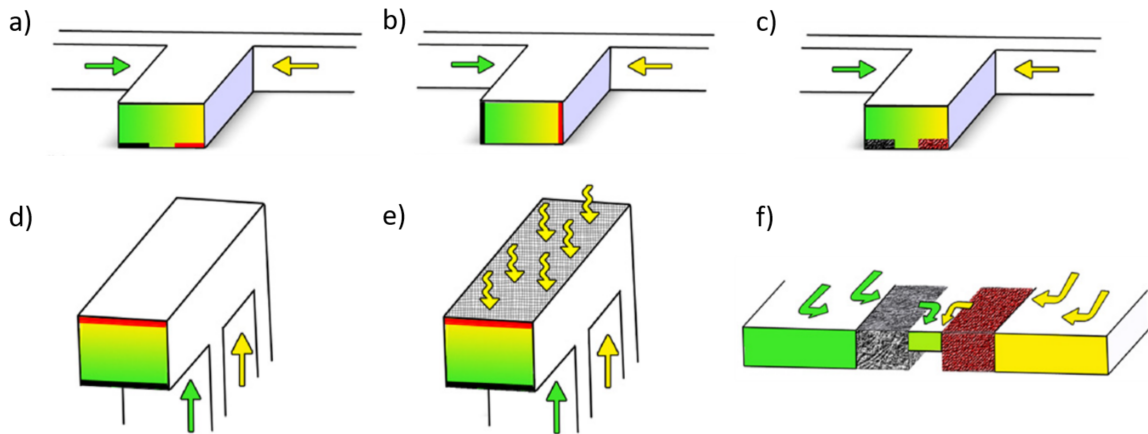


FIGURE 1.7 – Schéma des principales architectures utilisées pour les PCM. a) Électrodes en bas du canal. b) Électrodes sur les côtés du canal. c) Électrodes poreuses en bas du canal, d) Configuration en F, les électrodes sont en haut et en bas du canal. e) Configuration en F avec une électrode poreuse pour faciliter la circulation de O_2 . f) Configuration dite "flow through" circulation des fluides au travers des électrodes poreuses [3]

Une géométrie parmi les plus simples à produire est représentée par la Figure 1.7 a). Elle est constituée d'un canal en forme de Y ou de T avec des électrodes placées au fond du canal. Les électrodes peuvent également être mises à la verticale sur toute la hauteur du canal comme le montre la Figure 1.7 b).

Avec une géométrie telle que celle de la Figure 1.7 a), les électrodes sont généralement réalisées à l'aide de techniques de microfabrication afin d'obtenir des dépôts de couches minces d'or, de platine ou de palladium [49, 63, 64]. Choban et al. ont ainsi étudié une PCM fabriquée à partir de dépôts par couches minces et fonctionnant avec le couple de réactifs $HCOOH/H_2SO_4$. Leur étude rapporte une densité de courant maximale de 0,8 mA/cm² [21].

La géométrie présentée sur la Figure 1.7 b) est généralement réalisée à l'aide d'électrodes à base de plaques de graphite. Avec des électrodes en graphite sur les parois verticales de la PCM, Jayashree et al. ont atteint une densité de courant de 15 mA/cm² [52] en utilisant le couple de réactifs $HCOOH/H_2SO_4$.

La géométrie présentée Figure 1.7 d) montre que les électrodes ne sont pas nécessairement sur les parois verticales ou au fond du canal. En effet, on peut également les positionner en "haut" et en "bas" du canal pour augmenter la surface de contact entre le réactif et l'électrode. Avec cette géométrie, si les catalyseurs choisis sont sélectifs (sensibles à un réactif en particulier) et que les réactifs n'interagissent pas entre eux, un écoulement co-laminaire n'est pas nécessaire [3, 38, 65].

Les électrodes peuvent être sous forme de plaques, de dépôts mais également sous forme de matériaux poreux. On trouve ainsi des électrodes à base de papier carbone, sur lequel est déposé un catalyseur à base de platine, de ruthénium ou encore de palladium. Ces électrodes sont généralement utilisées pour les configurations c), e) et f) de la Figure 1.7.

La Figure 1.7 e) montre qu'une des électrodes (souvent la cathode) peut être poreuse. On se retrouve alors dans une configuration dite de "air-breathing". Ces électrodes ont permis d'utiliser une nouvelle source de combustible : l'oxygène sous forme de gaz provenant de l'air ambiant. Ceci est un grand avantage car la concentration en oxygène dans l'air est beaucoup plus importante qu'en milieux aqueux [66]. Avec ce type d'architecture des densités de courant supérieures à 100 mA/cm² sont rapportées [43, 44, 52].

Enfin, une des configurations habituellement trouvée est celle dite de "flow-through" schématisée Figure 1.7 f). Dans cette géométrie, les électrodes sont poreuses et les réactifs s'écoulent dans les électrodes. Les réactions électrochimiques se produisent donc dans le volume de l'électrode ce qui améliore le taux de réactif consommé en raison de l'amélioration du transport de masse par diffusion et convection [67]. Ces électrodes sont généralement utilisées avec des solutions de vanadium et elles permettent d'atteindre des densités de courant de plus de 350 mA/cm² [29].

Cette section nous a permis de présenter les géométries les plus utilisées dans la littérature mais d'autres configurations existent et ont été décrites dans les revues de littérature suivantes : [3, 61, 62, 66]. Les changements sur la configuration des électrodes, la forme du canal ou encore les conditions opératoires ont une forte influence sur les performances des PCM. Ainsi, pour un couple de réactifs donné, c'est la dynamique des fluides qui pilote en majorité les performances de la PCM. Expérimentalement, la quantification de ce champ de concentration pourrait être réalisée en implémentant une technique d'imagerie, mais cela requiert d'adapter la géométrie de la puce pour qu'elle puisse être compatible.

Les géométries de la Figure 1.7 d) et e) sont habituellement conçues en empilant verticalement les composants et en les fermant à l'aide d'un système de compression. Cependant, cela rend la visualisation de l'écoulement et du champ de concentration plus compliquée, obligeant ainsi à recourir à des méthodes numériques pour l'étude du transfert de masse.

Les PCM avec des électrodes poreuses, telles que celles illustrées dans la Figure 1.7 c) et d), présentent des densités de courant élevées et ont donc été prises en considération durant la thèse. Cependant, les fibres du papier carbone avaient tendance à obstruer le canal et entraînaient des problèmes d'étanchéité récurrents. A cause de ces complications, cette configuration n'a donc pas été retenue pour la fabrication de la PCM.

Au vu de la littérature et des prototypes réalisés durant le début de thèse, le choix de la géométrie de la PCM s'est orienté vers celle présentée dans la Figure 1.7 a). Avec cette configuration, la PCM est étanche, les matériaux utilisés pour le canal microfluidique sont transparents dans la gamme visible et Infrarouge (IR) car ils utilisent du PDMS ou du PMMA, ce qui permet d'avoir un contrôle visuel sur les écoulements. De plus, les électrodes à base de dépôts de couche mince sont réalisées via des techniques de micro fabrication, offrant ainsi un meilleur contrôle sur leurs dimensions et leur positionnement pour la mise en place d'une technique d'imagerie.

1.4 Placement de la thèse

Les PCM sont des systèmes qui ont démontré un fort potentiel dans la production d'énergie. En raison de leur nature multiphysique, les PCM sont complexes à étudier car leurs performances dépendent des cinétiques de réactions, du choix des catalyseurs, de la nature des électrodes, du dimensionnement de la cellule, mais également des conditions opératoires. C'est pourquoi lors de la caractérisation des PCM, peu de paramètres ont été

étudiés simultanément. Le plus souvent on retrouve des études sur l'impact du débit, de la concentration des réactifs ou du positionnement des électrodes sur les performances. En parallèle, l'utilisation de modèles numériques permet de mieux comprendre ces systèmes. Grâce aux modèles, on peut alors visualiser la répartition du champ de concentration dans la PCM décrit par l'équation 1.6 et quantifier l'impact de la géométrie et des conditions opératoires sur l'efficacité de la PCM. Les travaux de Bazylak et al. [68] ont d'ailleurs ouvert la voie vers ce type d'approche pour évaluer l'impact des dimensions et de la géométrie sur les PCM. Toutefois, l'utilisation de ces modèles repose sur la connaissance de paramètres in-situ tels que le coefficient de diffusion D ou le coefficient de réaction k_0 . Dans ces travaux numériques, ces paramètres sont généralement approximatés et peuvent donc diminuer la précision des résultats numériques.

Bien que les modèles qui décrivent le transfert massique soient de plus en plus utilisés, le champ de concentration dans une PCM n'a, à ce jour, jamais été vérifié expérimentalement. En effet, les techniques de caractérisation des PCM sont plutôt basées sur les méthodes électrochimiques comme l'EIS ou la voltampérométrie et non sur la caractérisation quantitative locale du transfert de masse. Pourtant, les systèmes microfluidiques ont montré leur efficacité pour l'étude des transferts massiques [69–71] notamment grâce à l'utilisation de techniques de spectroscopie.

L'association de techniques d'imagerie à la caractérisation électrochimique permettrait d'accéder simultanément aux informations concernant le transfert de charge et de masse. En effet, les mesures électrochimiques permettraient de suivre les performances de la PCM de manière classique (courbe de polarisation, surtensions, EIS...) tandis que l'imagerie permettrait de quantifier les variations de concentration dans la PCM. A partir de l'étude quantitative du champ de concentration, il est alors possible de déduire le coefficient de diffusion D et d'estimer la quantité de réactif consommée par la réaction. Par la suite, à partir de cette estimation, le taux de réaction k_0 peut être calculé. L'estimation de ces paramètres peut ensuite être utilisée dans les modèles afin de trouver les conditions opératoires optimales et établir le lien entre la géométrie, les catalyseurs, les réactifs et les performances.

Ainsi, cette thèse a pour but de développer une nouvelle méthode de caractérisation basée sur l'imagerie pour étudier le transfert de masse dans une PCM en fonctionnement. Les verrous scientifiques identifiés pour atteindre cet objectif sont listés ci-dessous :

- Quelle technique d'imagerie utiliser pour étudier le transfert de masse dans un canal microfluidique ? La miniaturisation du système implique que les concentrations en

jeu soient de quelques mM voire μM . Il est donc nécessaire d'utiliser une technique d'imagerie qui permette la quantification de telles variations de concentration. Parmi les techniques d'imagerie existantes, on retrouve la spectroscopie. Notre objectif est d'implémenter une technique de spectroscopie permettant d'observer le champ de concentration 2D dans le canal microfluidique avec un niveau de bruit aussi faible que possible.

- Comment concevoir et fabriquer une PCM afin d'observer la variation de concentration proche de l'électrode lors de la réaction chimique ? La conception de la PCM est contrainte par le fait que l'on souhaite imager le champ de concentration.
- Une fois les premières images du champ de concentration dans une PCM en fonctionnement acquises, comment interpréter les résultats ? Un modèle décrivant le phénomène devra donc être développé afin d'expliquer les phénomènes observés et apporter une interprétation.
- Comment estimer des paramètres comme k_0 et D qui sont respectivement reliés à la cinétique de réaction et au transfert de masse ? Le modèle analytique développé sera utilisé pour implémenter une méthode inverse afin d'estimer k_0 et D .
- Quelles sont les limites de détection de la plateforme d'imagerie développée ? Les variations de concentration en jeu pouvant être de $10\mu\text{M}$, existe-t-il des moyens pour améliorer le niveau de bruit ?

La thèse présentée a pour but de répondre aux questions listées ci-dessus. Ainsi dans le chapitre 2, nous présenterons le banc de spectroscopie visible développé durant la thèse. Nous montrerons comment utiliser ce montage expérimental pour étudier le phénomène d'interdiffusion qui a lieu au milieu du canal microfluidique. Grâce à l'implémentation d'une méthode inverse, le coefficient de diffusion du permanganate de potassium sera déterminé.

Le chapitre 3 sera dédié à la présentation de l'étude du transport de masse et de charge dans une PCM en régime permanent. Nous montrerons la viabilité de la méthode développée pour l'estimation de paramètre relié à la cinétique de réaction. Les résultats présentés sont les premiers qui rapportent une étude quantitative de la zone de déplétion dans une PCM en fonctionnement.

Dans le chapitre 4, une étude de la PCM en régime modulé sera présentée. Cette technique de caractérisation que l'on peut qualifier de "spectroscopie à détection synchrone" permet d'étudier des variations de concentration de quelques dizaines de micros moles à quelques micromètres de la cathode.

Caractérisation du phénomène d'interdiffusion dans un canal microfluidique

2.1 Introduction

Depuis la fin du XX^e siècle, la microfluidique s'est largement développée pour devenir un domaine à part entière de la mécanique des fluides. La définition la plus courante de la microfluidique est celle donnée par Georges Whitesides qui la décrit comme "la science et la technologie des systèmes qui traitent ou manipulent de petites quantités de fluides (10^{-9} à 10^{-18} litres), en utilisant des canaux dont les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres" [72]. Cette définition nous permet d'aborder la caractéristique et l'atout majeur des puces microfluidiques : leurs dimensions.

Avec des hauteurs de canaux de quelques micromètres, les fluides s'écoulent sans turbulence créant ainsi un écoulement laminaire. Les phénomènes de transport que l'on peut observer à cette échelle sont principalement gouvernés par le phénomène de diffusion [73]. Ainsi, dans le cas où deux fluides s'écoulent en régime laminaire dans un canal, ils ne se mélangeront qu'à l'interface et par diffusion transverse comme le montre la Figure 2.1.

Un des paramètres clés dans l'étude du transport de masse est le coefficient de diffusion massique D . Bien que la valeur de ce paramètre soit primordiale pour l'étude des phénomènes de transport, peu d'études dans la littérature rapportent des mesures expérimentales dans le cas de solutions aqueuses telles que celles utilisées dans les piles à combustibles microfluidiques [73] [74]. Or, le phénomène de diffusion est déterminant car il affecte le courant limite [35] mais également la géométrie de la puce [23] [22]. L'étude du transport de masse est donc cruciale pour dimensionner et modéliser le système complexe qu'est la PCM. Dans ce chapitre, nous souhaitons utiliser ce phénomène afin d'étudier le coefficient de diffusion du permanganate de potassium dans l'acide sulfurique. Ces so-

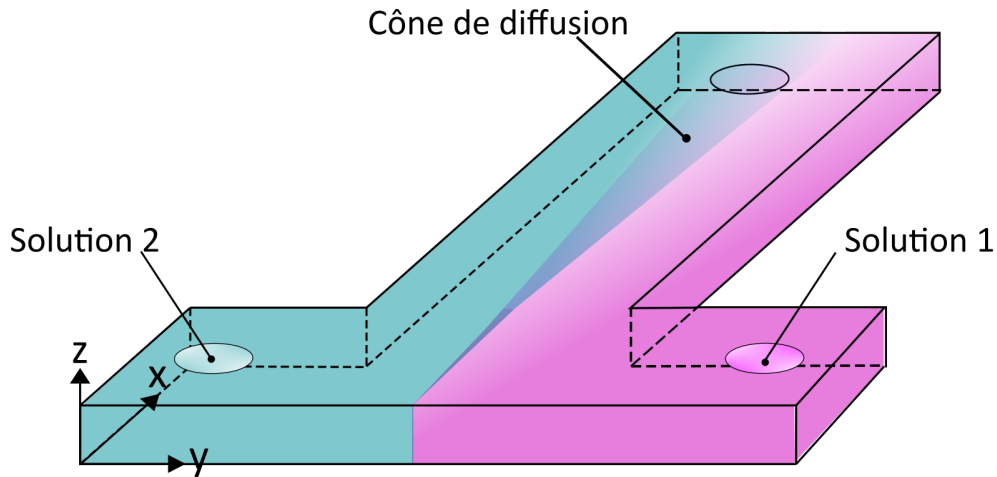


FIGURE 2.1 – Illustration du phénomène de d'inter-diffusion dans un canal microfluidique

lutions ont été choisies car elles peuvent être utilisées dans les PCM [52] et on trouve peu de valeurs dans la littérature. L'estimation du coefficient de diffusion permettra de compléter l'étude de la PCM présentée dans le Chapitre 3.

Ainsi, ce chapitre présente une méthodologie pour déterminer le coefficient de diffusion du permanganate de potassium à partir du champ de concentration observé dans la cellule microfluidique.

Dans une première partie, quelques méthodes d'investigation utilisées pour caractériser le transfert de masse seront présentées. Par la suite, nous présenterons un modèle analytique 2D qui permet de décrire l'évolution du champ de concentration dans un canal microfluidique. Nous discuterons de la validité du modèle analytique en le comparant avec une simulation numériques sur COMSOL.

La seconde partie sera dédiée à la présentation du dispositif expérimental développé spécifiquement pour l'étude de la diffusion du permanganate de potassium dans l'acide sulfurique. Le protocole de fabrication de la puce microfluidique ainsi que les éléments du banc expérimental seront détaillés. Enfin dans la troisième partie de ce chapitre, les résultats expérimentaux ainsi que la méthode utilisée pour estimer le coefficient de diffusion seront présentés.

La méthodologie présentée dans ce chapitre reprend celle qui a été présentée à la conférence internationale *Quantitative Infrared Thermographie* durant cette thèse. Les travaux ont ensuite été publiés dans le journal *Chemical Engineering Science* sous le titre *Inter-diffusion measurements in thermally controlled microchannel using infrared spectroscopic imaging* [75] et sont donnés en Annexe A. Cette publication n'a pas été intégrée dans le manuscrit car elle présente une technique de caractérisation du phénomène d'interdiffusion en fonction de la température dans la gamme infrarouge. Le banc expérimental ainsi

que les réactifs étant différents de ceux utilisés dans ce manuscript, il a été choisi de ne pas intégrer cette publication dans ce document.

2.2 Méthodes de caractérisation optiques pour l'étude du coefficient de diffusion

La caractérisation de l'interface de diffusion est en majorité réalisée grâce à des méthodes d'imagerie qui permettent d'obtenir des cartographies 2D [76]. Les cartographies de concentration sont essentielles pour la compréhension des phénomènes de transport et c'est pourquoi les techniques de caractérisation optiques pour les puces microfluidiques se sont largement développées. On retrouve dans la littérature plusieurs méthodes pour l'étude de solutions aqueuses allant de la spectroscopie de fluorescence à la spectroscopie infrarouge.

Parmi les techniques d'imagerie existantes, la fluorescence est la méthode de détection la plus utilisée pour les systèmes micrométriques [77, 78]. Les particules fluorescentes utilisées servent de traceur et permettent d'étudier le champ de vitesse [79], les processus cellulaires en milieu biologique [80] ou encore le champ de concentration. Dans les travaux présentés par Culbertson et al. [81], des solutions contenant des particules fluorescentes de rhodamine 6G ont été utilisées pour tracer le transfert de masse. Le coefficient de diffusion a pu être estimé en mesurant la variance du pic de fluorescence au cours du temps. Une des faiblesses de cette technique est qu'elle est basée sur l'utilisation de particules fluorescentes. En effet, à cause du phénomène de photoblanchiment qui entraîne une perte de fluorescence, les temps d'exposition sont courts.

La microscopie confocale Raman est une autre méthode utilisée pour l'étude du transfert de masse. Salmon et al. [82] l'utilisent pour déterminer la fraction molaire des espèces dans une solution. A partir d'un champ de concentration pour différentes positions dans le canal, le coefficient de diffusion du réactif a pu être estimé. La spectroscopie Raman est une technique d'imagerie très sélective et permet donc de cibler l'espèce chimique que l'on souhaite étudier.

Grâce à cette caractéristique, Peters et al. ont ainsi pu étudier plusieurs coefficients de diffusion simultanément [73]. Bien que cette technique soit très sélective, elle manque cependant de sensibilité [69]. De plus, il s'agit d'une mesure point par point qui nécessite des temps d'acquisition longs. Les temps d'intégration allant de quelques millisecondes à quelques minutes [71], une seule mesure peut durer une heure. Les études basées sur la spectroscopie Raman peuvent être couplées avec d'autres techniques d'imagerie afin

d'avoir une compréhension complète du système.

Loussert et al. [83] utilisent la spectroscopie Raman et l'imagerie par fluorescence pour étudier la dynamique de séchage d'une dispersion colloïdale. Plus tard, Lehtihet et al. [84] compléteront cette étude avec une autre technique d'imagerie basée sur la spectroscopie infrarouge.

Plus récemment, la spectroscopie infrarouge s'est développée et a été appliquée à l'étude des phénomènes de transport [85]. Dans ce contexte, Yamashita et al. [86] ont proposé une méthode basée sur la spectroscopie dans le proche infrarouge (appelée Near InfraRed spectroscopy en anglais) afin de mesurer les champs de concentration dans une puce microfluidique. L'étude a été menée à deux longueurs d'onde spécifiques et a permis de retrouver le coefficient de diffusion de plusieurs espèces (méthanol, éthanol, éthylène-glycol, glucose).

La spectroscopie à transformée de Fourier peut également être considérée pour l'étude de champs de concentration. Grâce à la large gamme de longueur d'onde balayée par le FTIR (de 2,5 μm à 25 μm pour le modèle Thermo Fisher Nicolet IS50R), il est possible d'étudier plusieurs espèces chimiques simultanément en ciblant leur pic d'absorption. Ainsi des phénomènes impliquant des réactions chimiques telle que la réaction acide/base ont ainsi pu être étudiés [87].

La spectroscopie infrarouge présente également l'avantage de permettre l'étude du transfert couplé de masse et de chaleur. Chevalier et al. [11] utilisent ainsi la thermospectroscopie infrarouge pour étudier le transfert de masse et de chaleur lors de la réaction exothermique acide/base. Dans l'article publié durant la thèse, il a été montré qu'il est possible de déterminer le coefficient de diffusion de l'acide formique dans l'acide sulfurique en fonction de la température [75].

Les travaux reportés dans cette section montrent que les techniques de spectroscopie sont largement utilisées pour l'étude du transport de masse car elles permettent de visualiser l'évolution du champ de concentration. Grâce à des modèles qui décrivent les phénomènes physiques qui ont lieu dans le canal, des paramètres tels que le coefficient de diffusion peuvent ainsi être estimés. La partie suivante présente le modèle utilisé pour étudier le phénomène d'interdiffusion ainsi que les hypothèses posées pour le simplifier. Nous verrons que la simplification du modèle permet de retrouver une solution analytique 2D qui décrit le champ de concentration observé expérimentalement et de retrouver le coefficient de diffusion.

2.3 Modélisation du phénomène d'interdiffusion

On considère un canal microfluidique tel que celui illustré par la Figure 2.2. Dans le

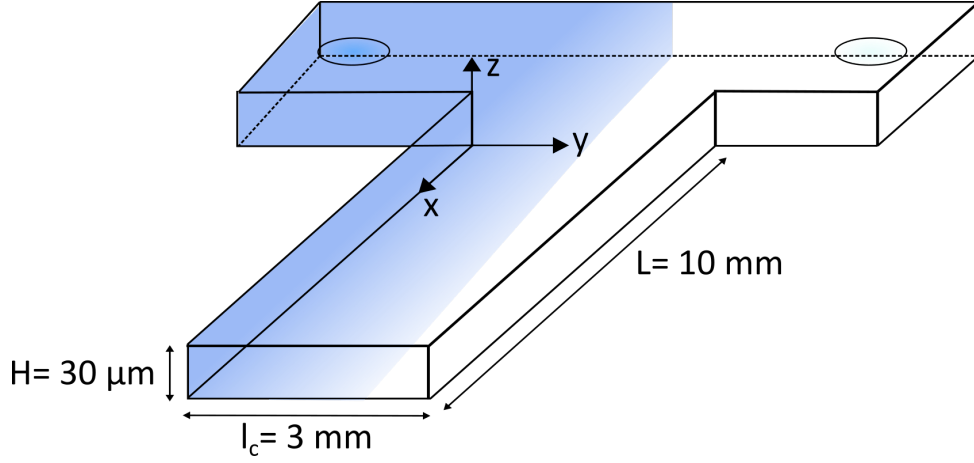


FIGURE 2.2 – Schéma de la géométrie utilisée pour la modélisation du problème d'interdiffusion.

cas de solutions diluées, la loi de Fick 3D en régime permanent décrit le phénomène de transport d'espèces dans un micro-canal comme :

$$\nabla \cdot (-D \nabla C_n + \vec{v} C_n) = 0. \quad (2.1)$$

C_n est la concentration normalisée en permanganate de potassium, D est le coefficient de diffusion du permanganate de potassium dans l'eau en $[\text{mm}^2/\text{s}]$, $\vec{v}$ est le champs de vitesse en $[\text{mm}/\text{s}]$.

Cette équation peut être simplifiée et une solution analytique 2D peut s'écrire en posant les hypothèses suivantes :

- D est considéré indépendant de la concentration et il n'y a pas de réaction chimique entre les fluides
- Dans le cas de solutions aqueuses très diluées, les solutions ont la même densité et viscosité
- Si les solutions sont injectées avec le même débit alors l'interface est centrée au milieu du canal et le profil de vitesse ne présente pas de discontinuité
- Dans un canal microfluidique tel que celui présenté Figure 2.2, le rapport d'aspect $\gamma = l_c/H$ est de 100. Si la vitesse d'écoulement est petite ($< 1\text{mm/s}$), on obtient alors un nombre de Reynolds $Re < 1$. Pour $Re < 1$, l'écoulement est laminaire et donc dominé par les forces de frottement [23].
- Pour un γ élevé, l'effet de Taylor-Aris (qui décrit la déformation du champ de concentration par le champ de vitesse) est négligeable. Le profil de concentration

est par conséquent homogène selon z [88] ce qui permet d'ignorer le profil de vitesse parabolique selon z , $\vec{v}(y, z) = \vec{v}(y)$.

- Pour $\gamma = 100$ et $Re < 1$, on peut faire l'hypothèse d'un champ de vitesse uniforme dans la direction y loin des parois. Ainsi le champ de vitesse $\vec{v}(y)$ peut être ramené à la vitesse moyenne $v_{moy} = q_v / Hl_c$ avec q_v le débit.
- Dans la direction x , si le nombre de Peclet $Pe_x = UH/D$ est supérieur à 1000, on peut supposer que le transfert par convection est prédominant par rapport au transfert par diffusion $\frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2} \approx 0$.

L'équation 2.1 devient alors un problème 2D :

$$v_{moy} \frac{\partial C_n}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 C_n}{\partial y^2}, \quad (2.2)$$

On considère la variation de concentration au bord de l'électrode nulle $\frac{\partial \bar{C}_n}{\partial y}|_{y=0} = 0$ et le milieu semi-infini tel que $\bar{C}_n(x, y \rightarrow \infty) = C_0$. L'évolution spatiale du profil de concentration dans ce cas est connue et donnée par la solution analytique suivante [82, 89, 90] :

$$C_n(x, y) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{y - y_0}{2 \left(\sqrt{\frac{D(x - x_0)}{v_{moy}}} \right)} \right) \right), \quad (2.3)$$

y_0 and x_0 sont deux constantes en [mm] associées respectivement à la position de référence de l'interface entre les fluides et de la diffusion. La longueur de diffusion $a(x)$ en [mm] est définie comme :

$$a(x) = \sqrt{\frac{D(x - x_0)}{v_{moy}}} \quad (2.4)$$

La géométrie du canal a permis de simplifier le problème à résoudre et de trouver une solution analytique 2D qui décrit le phénomène d'interdiffusion dans le canal. Sachant que le champ de concentration C_n est mesuré expérimentalement, la seule inconnue de l'équation 2.3 est le paramètre D . Ce paramètre sera donc déterminé en implémentant une méthode inverse basée sur deux régressions linéaires successives dans la partie 2.5.3. Le modèle décrit dans ce paragraphe est retrouvé dans d'autres publications [11, 82, 86, 89, 91] et semble décrire le phénomène de manière fidèle. Afin de s'assurer de la validité du modèle dans ce cas précis, une étude numérique a été menée et est présentée dans la section suivante.

2.3.1 Validité du modèle analytique

Une étude numérique 3D sans les hypothèses de la section 2.3 a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL afin de vérifier la validité de la solution analytique 2D. Le profil de concentration dans le canal est obtenu en résolvant l'équation de continuité :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.5)$$

ainsi que l'équation de Navier-Stokes

$$(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nabla \cdot (\nu \cdot \nabla \vec{v}). \quad (2.6)$$

avec $\vec{v}$ est le vecteur de vitesse, ρ la densité massique du fluide et P la pression. Dans le cas étudié, les solutions sont fortement diluées permettant de considérer $\rho \equiv \rho_{eau}$. Une condition de non-glissement $\vec{v} \cdot \vec{n} = 0$ est également imposée sur les parois du canal.

La diffusion est décrite par la loi de Fick rappelée ci-dessous :

$$\nabla \cdot (-D \nabla C_n + \vec{v} C_n) = 0. \quad (2.7)$$

Pour cette étude, on considère $D = 2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$.

Dans un premier temps, la simulation numérique est utilisée pour vérifier l'hypothèse d'un profil de vitesse constant. Ainsi, le champ de vitesse 2D dans le plan x,y pour $z = H/2$, a été représenté par les vecteurs rouges sur la Figure 2.3.

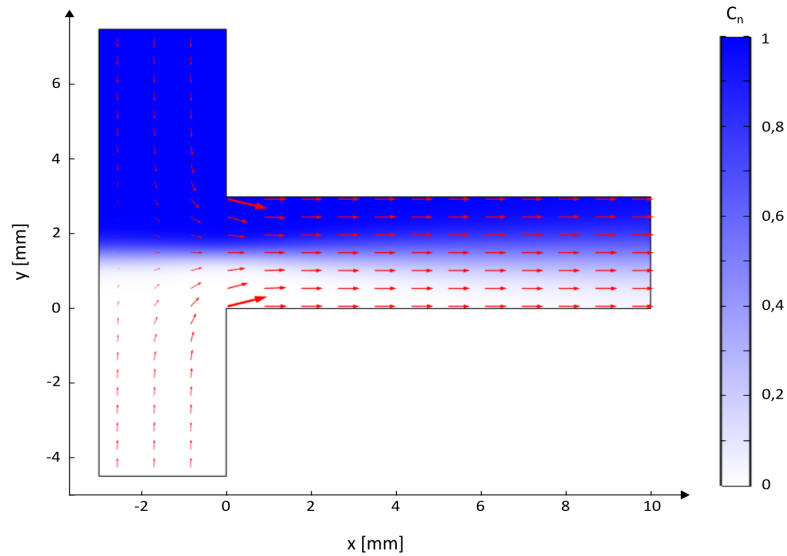


FIGURE 2.3 – Cartographie du champ de concentration normalisé. Les vecteurs représentent le champ de vitesse local dans le canal.

La Figure 2.3 montre un profil de vitesse à front plat au milieu du canal ce qui permet de valider l'hypothèse d'une vitesse moyenne dans le sens de l'écoulement et dans le cas où l'on étudie un phénomène au milieu du canal. Dans la partie 2.3, on suppose un champ de concentration homogène suivant la direction z . Afin de vérifier cette hypothèse, des cartographies dans le plan y - z sont étudiées. La Figure 2.4 présente différentes coupes du champ de concentration dans le canal pour trois positions x dans le canal. Pour chaque coupe, le profil de concentration au centre du canal est tracé. Les résultats numériques

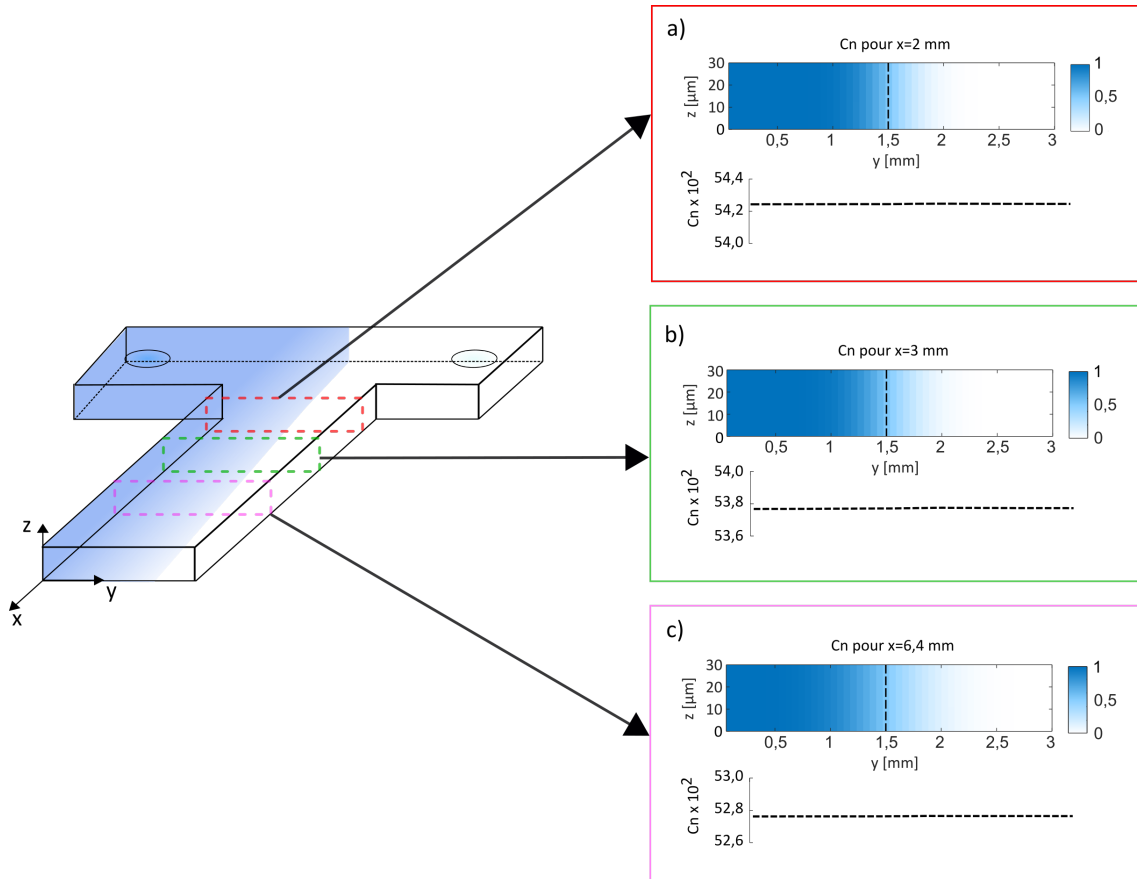


FIGURE 2.4 – Coupes verticales des champs de concentration obtenus via la simulation sur COMSOL. Les champs de concentration sont donnés pour trois positions x du canal et sont accompagnées du profil de concentration suivant la direction z pour $y=1,5$ cm.

présentés Figure 2.4 montrent que le champ de concentration est constant suivant la direction z (aucun gradient n'est observé dans cette direction). Ce résultat permet de valider l'hypothèse d'un champ de concentration 2D dans les directions x - y . Enfin, la solution analytique est comparée avec les profils de concentration obtenus grâce à l'étude numérique sur COMSOL. Nous avons montré précédemment que le champ de concentration suivant z ne présentait pas de gradient de concentration. Ainsi, on considérera le champ de concentration 2D tel que $C_n(x, y) = \frac{1}{H} \int_0^H C(x, y, z) dz$ afin de le comparer au modèle analytique 2D. La Figure 2.5 présente les profils de concentration obtenus avec la solution

numérique et la solution analytique pour différentes positions dans le canal.

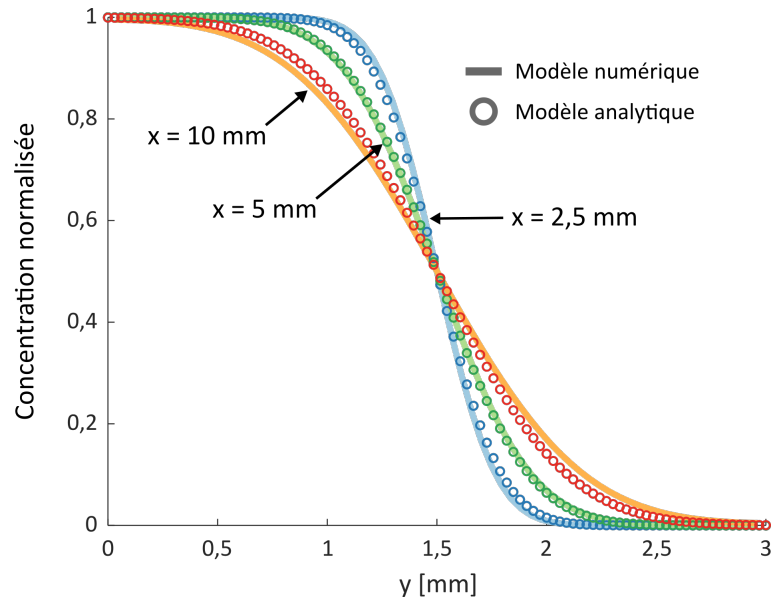


FIGURE 2.5 – Comparaison des profils de concentration obtenus avec le modèle COMSOL et la solution analytique. Les profils de concentration sont tracés selon la direction y et pour trois positions x dans le canal.

Les profils présentés Figure 2.5 montrent que la solution analytique décrit fidèlement la variation de concentration dans le canal. La comparaison entre les deux méthodes montre que la solution analytique peut être utilisée pour étudier le phénomène d'interdiffusion dans un canal microfluidique ayant une largeur de canal $l_c = 3$ mm et une hauteur de canal $H = 30$ μ m.

L'étude numérique présentée dans cette section a permis de valider les hypothèses posées pour simplifier l'Equation 2.1. Ces hypothèses ne sont valides que dans le cas d'un canal microfluidique avec un fort rapport d'aspect ce qui permet de montrer l'importance du dimensionnement lors de la conception de la puce. L'avantage du modèle en deux dimensions et qu'il admet une solution analytique qui permet de décrire le champ de concentration en tous points du canal. La solution analytique sera utilisée pour la suite de cette étude car le temps de calcul sur MATLAB est quasiment instantané tandis que la résolution du problème sur COMSOL est d'environ 5 min.

2.4 Présentation du dispositif expérimental

2.4.1 Fabrication de la puce microfluidique

Dans la partie précédente nous avons montré qu'un modèle analytique 2D du champ de concentration existait sous certaines conditions de dimensions de canal. Pour atteindre de telles dimensions, les canaux micrométriques sont fabriquées à l'aide d'un protocole de photolithographie illustré Figure 2.6. Figure 2.6 a), une résine photosensible négative

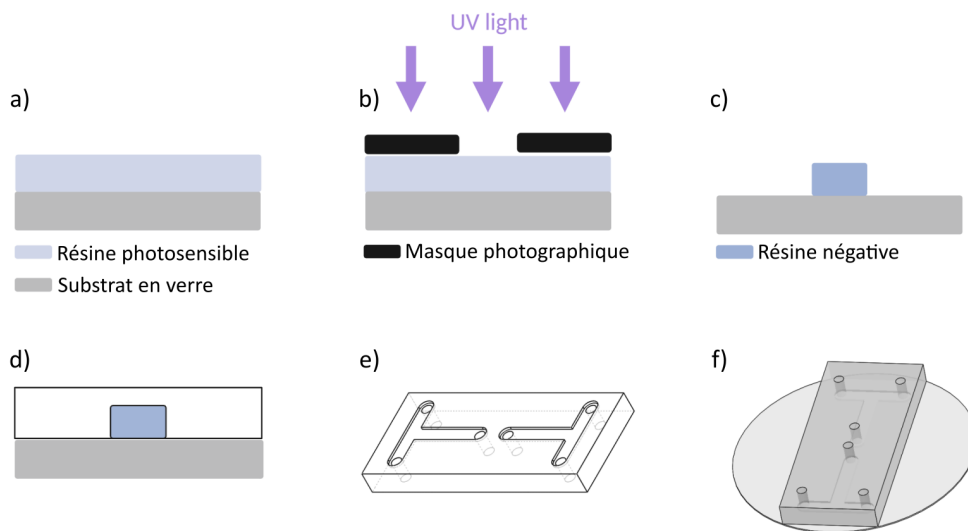


FIGURE 2.6 – Schéma du processus de microfabrication utilisé pour la fabrication de deux micro canaux en forme de T sur un substrat en verre. a) Dépôt de résine. b) Insolation. c) Développement au PGMEA. d) Fabrication du timbre de PDMS. e) Timbre de PDMS avec les entrées et sorties. d) Timbre de PDMS collé sur le substrat en verre grâce au traitement plasma.

(SU8-3025, Kayaku) est déposée par "spin-coating" (3000 rpm pendant 30 s) sur un substrat en verre. Afin de durcir la résine et d'évacuer le solvant, le substrat est placé sur une plaque chauffante à 95 °C pendant ≈ 15 min pour l'étape dite du "soft-bake". La résine est recouverte d'un masque photographique puis elle est exposée pendant 4 secondes aux UVs comme le montre la Figure 2.6 b). Le masque a été spécialement conçu pour laisser passer la lumière seulement dans certaines zones. Immédiatement après l'insolation, le substrat est placé sur la plaque chauffante à 95 °C pendant 4 min (étape dite du "post exposure bake") afin d'achever la réticulation de la résine exposée aux UVs. La résine non exposée aux UVs est enlevée grâce à l'étape de développement illustrée Figure 2.6 c), qui consiste à immerger le substrat dans une solution de PGMEA durant ≈ 7 min. On obtient ainsi un moule qui est placé dans une boîte de pétri et recouvert de 5 mm de PDMS comme

le montre la Figure 2.6 d). Après la polymérisation du PDMS dans une étuve à 60 °C, on procède au démoulage du timbre de PDMS. Figure 2.6 e), le PDMS est découpé pour obtenir les entrées et les sorties des canaux. Pour la dernière étape, le timbre de PDMS est collé à un wafer en verre grâce à un traitement plasma de 1 min . La puce microfluidique obtenue est présentée Figure 2.6 f). On remarquera qu'un substrat contient deux canaux en T. Cette configuration a été choisie afin de maximiser l'espace "utile" sur le substrat et réduire le temps passé en salle de microfabrication.

La puce micro-fluidique obtenue Figure 2.6 f) a un canal de hauteur $H= 30\mu\text{m}$, de largeur $l_c= 3\text{ mm}$. La puce microfluidique est ensuite intégrée sur le banc de spectroscopie présenté dans la partie suivante afin d'imager les champs de concentration dans le canal.

2.4.2 Banc de spectroscopie visible

Comme nous avons pu le voir dans la section 2.2, les méthodes de spectroscopie permettent de quantifier le transfert de masse dans un canal microfluidique. La source de lumière utilisée dépend de la solution que l'on souhaite étudier. Dans ce chapitre, on s'intéresse à une solution de permanganate de potassium. Sachant que le permanganate de potassium en solution possède deux larges pics d'absorption à 525 nm et 545 nm [92], nous avons donc choisi de développer un banc qui permet d'étudier le transport de masse à au moins une des deux longueur d'onde. Ainsi le banc de spectroscopie monochromatique à $\lambda=545\text{ nm}$ présenté Figure 2.7 a été mis en place.

Une LED blanche (Thorlabs-MWW4), Figure 2.7 a), est assemblée avec un collimateur (Thorlabs-SM2F32-A) et est utilisée comme source de lumière. La LED est placée 12 cm au dessus de la puce microfluidique. Figure 2.7 b), Un filtre passe bande (Thorlabs-FB540-10) de longueur d'onde $\lambda = 540\pm 5\text{ nm}$ est positionné entre la source et la puce pour produire une lumière monochromatique verte. Lorsque le faisceau de lumière traverse la puce microfluidique, Figure 2.7 c), celui-ci sera partiellement absorbé et une partie de la lumière sera transmise. Grâce à deux lentilles, illustrées Figure 2.7 d), la partie transmise du faisceau est redirigée et collectée par une caméra CMOS (Zelux 1.6 MP Colour CMOS Camera) (Figure 2.7 g)) avec un grossissement $\times 1$. Ce système de microscope inversé permet d'obtenir un champ d'observation de 6 mm par 4 mm avec une résolution de $\approx 3,5\mu\text{m/px}$. Figure 2.7 h), un pousse seringues (Cetoni Nemesys) est utilisé pour contrôler le débit des solutions sur une gamme allant de 0.5 $\mu\text{l/min}$ à 100 $\mu\text{l/min}$.

Ce dispositif expérimental est utilisé pour étudier les variations de concentration du permanganate de potassium. La concentration peut être déterminée quantitativement grâce à la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance A avec la concentration d'une solution C

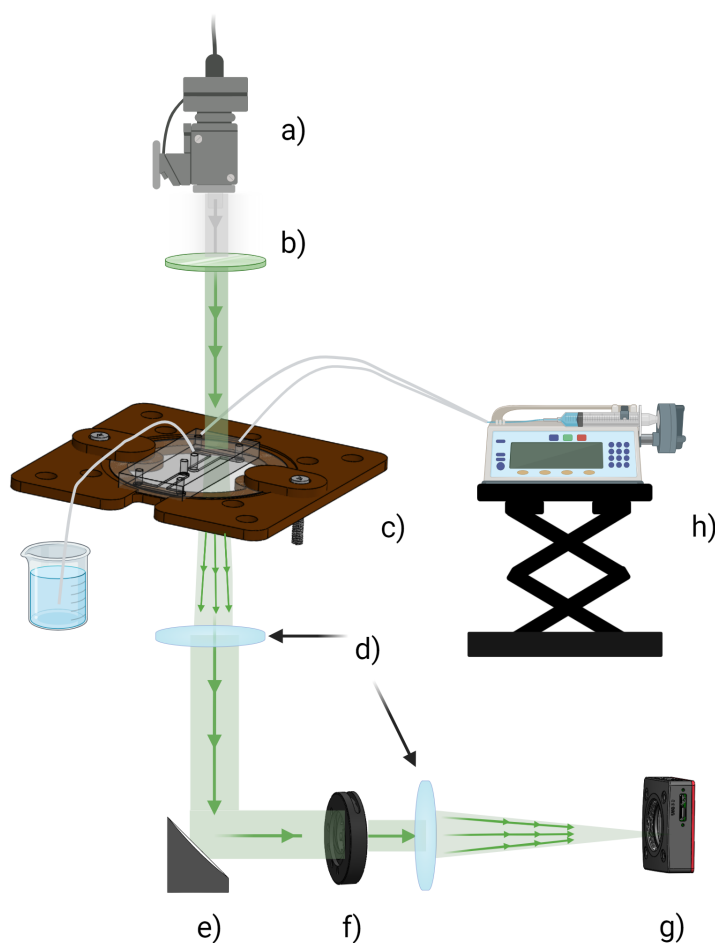


FIGURE 2.7 – Schéma du banc expérimental pour l'imagerie spectroscopique. a) LED blanche. b) Filtre passe-bande $\lambda = 540 \pm 5$ nm. c) Support sur mesure pour la puce microfluidique. d) Lentilles convergentes. e) Miroir à 90° . f) Diaphragme à iris. g) Caméra CMOS. h) Pousse seringue.

tel que $A = \epsilon l C$ avec ϵ le coefficient d'absorption en $[\text{mM}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}]$ et l la longueur du trajet optique en $[\mu\text{m}]$ traversée par le faisceau de lumière. Le coefficient d'absorption est déterminé grâce à une étape de calibration présentée dans la partie suivante.

2.4.3 Calibration du banc de spectroscopie visible

Afin de déterminer le coefficient d'absorption du permanagante de potassium, 5 solutions de concentration différentes sont préparées : S1 = 1 mM, S2 = 5 mM, S3 = 10 mM, S4 = 15 mM et S5 = 25 mM. Les solutions sont ensuite injectées une à une dans une cellule liquide Omni-Cell présentée Figure 2.8.

Un spacer de $100 \mu\text{m}$ est utilisé dans la cellule afin de contrôler la quantité de fluide entre les deux fenêtres en verre. Ainsi, le faisceau incident traverse $100 \mu\text{m}$ de solution de per-

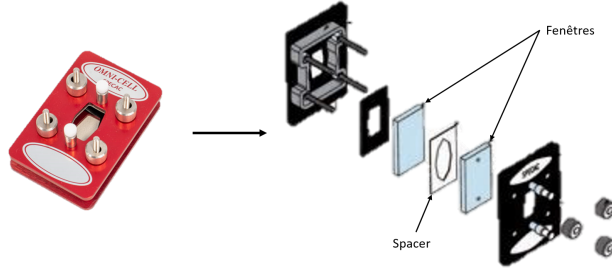


FIGURE 2.8 – Cellule Omni-cell utilisée pour la calibration du banc de spectroscopie. La cellule contient deux fenêtres en verre qui sont séparées par un spacer de taille réglable.

manganate de potassium.

Pour chacune des solutions préparées, l'absorbance A est déterminée telle que :

$$A = -\log_{10} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_0} \quad (2.8)$$

avec $\mathcal{I}_0$ le signal enregistré par la caméra lorsque le faisceau lumineux traverse la cellule vide (sans solution) et $\mathcal{I}$ le signal enregistré lorsque le faisceau traverse la cellule contenant une solution de permanganate de potassium. La variation d'absorbance en fonction de la concentration est reportée Figure 2.9. Chaque point correspond à la moyenne de la surface issue de la moyenne de 3 images. L'erreur associée à l'absorbance a été calculée grâce à la propagation des incertitudes :

$$\sigma_A = \sqrt{\left| \frac{\partial A}{\partial \mathcal{I}} \sigma_{\mathcal{I}} \right|^2 + \left| \frac{\partial A}{\partial \mathcal{I}_0} \sigma_{\mathcal{I}_0} \right|^2} \quad (2.9)$$

$\sigma_{\mathcal{I}}$ et $\sigma_{\mathcal{I}_0}$ sont les bruits de mesure en DL (Digital Level) associés respectivement au signal $\mathcal{I}$ et $\mathcal{I}_0$. Dans notre cas, le bruit $\sigma_{\mathcal{I}_0}$ a été estimé à 5 DL.

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance avec la concentration telle que :

$$A(\lambda_{540nm}, C) = \epsilon l C. \quad (2.10)$$

ϵ le coefficient d'absorption en $[\text{mM}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}]$ et l la longueur du trajet optique en $[\mu\text{m}]$ dans la solution étudiée. Une régression linéaire est appliquée sur les données afin de déterminer ϵ . Le coefficient ϵ a ainsi été estimé à $\epsilon = (2,21 \pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Ce coefficient sera utilisé dans la suite des expérimentations pour déterminer quantitativement les variations de concentration dans les PCM. L'erreur associée à l'estimation de la concentration σ_C peut être estimée en utilisant de nouveau la propagation des incerti-

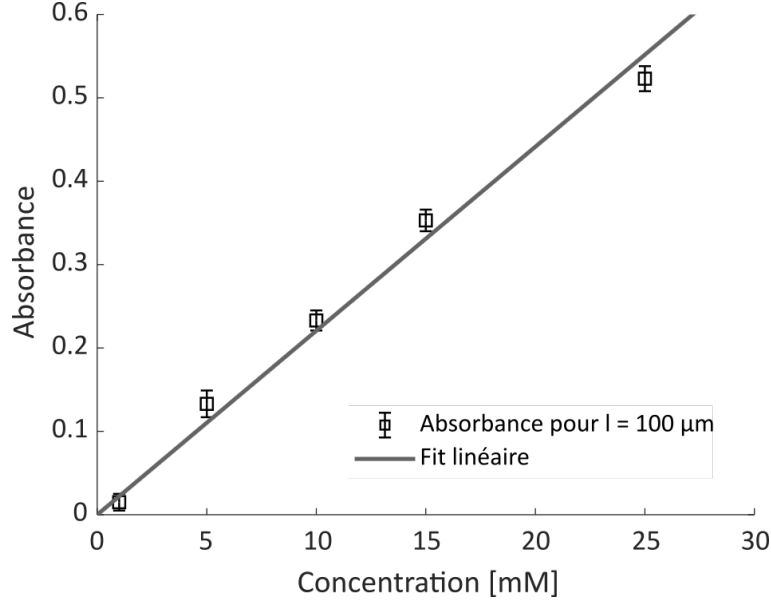


FIGURE 2.9 – Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de permanganate de potassium. Le trajet optique l est de $100\ \mu\text{m}$.

tudes :

$$\sigma_C = \sqrt{\left| \frac{\partial C}{\partial \epsilon} \sigma_\epsilon \right|^2 + \left| \frac{\partial C}{\partial A} \sigma_A \right|^2}. \quad (2.11)$$

Ainsi, grâce à la courbe de calibration et les calculs d'incertitudes, l'erreur sur la concentration a été estimée à $0,5\ \text{mM}$.

Ce chapitre nous a permis de présenter le protocole de fabrication utilisé pour obtenir une puce microfluidique avec une hauteur de canal $H=30\ \mu\text{m}$ ainsi que le banc expérimental développé. Le système de microscope est utilisé afin d'obtenir des cartographies de concentration 2D du permanganate de potassium grâce à la spectroscopie d'absorption. La partie suivante présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la diffusion du KMnO_4 dans l' H_2SO_4 . La méthodologie utilisée pour extraire le coefficient de diffusion à partir des champs de concentration sera également explicitée.

2.5 Résultats expérimentaux

2.5.1 Mesure de l'absorbance

Afin d'étudier la diffusion du KMnO_4 dans l' H_2SO_4 , deux solutions sont préparées : une solution S1 à $0,5\ \text{M}$ d' H_2SO_4 et une solution S2 à $1\ \text{M}$ d' H_2SO_4 + $20\ \text{mM}$ de KMnO_4 en proportion 1 :1. L' H_2SO_4 a été choisie car elle est généralement mélangée avec les réactifs des PCM pour servir d'électrolyte de support. Les deux solutions sont injectées

dans la puce et on les laisse s'écouler pendant plusieurs minutes afin d'atteindre le régime co-laminaire permanent. Une fois le dispositif en régime permanent, deux séries d'environ 100 images sont enregistrées : la première série d'images est enregistré avec les solutions S1 + S2 dans le canal. L'étude étant réalisée en régime permanent, toutes les images de la série sont identiques. Ainsi, afin de réduire le bruit de mesure, chaque pixel est moyenné dans le temps. L'image 2D obtenue est alors définie comme le signal transmis $\mathcal{I}$.

Par la suite, seule la solution S1 est injectée dans le canal. Après 2 minutes d'écoulement, la deuxième série est alors enregistrée. De nouveau, elle est moyennée et la moyenne de cette seconde série d'images est le signal de référence $\mathcal{I}_0$. La loi de Beer-Lambert est appliquée pour calculer l'absorbance :

$$A(x, y, C) = -\log \left(\frac{\mathcal{I}(x, y, C)}{\mathcal{I}_0(x, y)} \right), \quad (2.12)$$

A est l'absorbance, $\mathcal{I}_0$ est le signal de référence et $\mathcal{I}$ est le signal transmis lorsque les solutions S1+S2 sont présentent dans le canal. La quantité de signal transmis $\mathcal{I}$ dépend de la concentration C du permanganate de potassium. L'absorbance est reliée à la concentration du KMnO_4 par la relation de l'équation 2.10. L'absorbance est ensuite normalisée entre 0 et 1 donnant ainsi la concentration normalisée telle que :

$$C_n = \frac{A(x, y, C) - \min(A(x, y, C))}{\max(A(x, y, C)) - \min(A(x, y, C))}. \quad (2.13)$$

L'équation 2.13 montre que l'opération de normalisation permet de s'affranchir du coefficient d'absorption. Ainsi, il n'est pas nécessaire de déterminer le coefficient d'absorption au préalable et le champ de concentration expérimental peut directement être comparé au champ de concentration analytique décrit par l'Équation 2.3. Dans la partie suivante, nous présenterons les champs de concentrations normalisés obtenus expérimentalement.

2.5.2 Champs de concentration

Pour cette expérience, les solutions S1 et S2 sont injectées dans la puce à température ambiante avec un débit respectif $Q_v = 0,5 \text{ } \mu\text{l/min}$ afin d'obtenir un cône de diffusion le plus large possible. A partir de la méthodologie décrite dans la partie 2.5.1 le champ de concentration normalisé du KMnO_4 dans le canal est calculé et présenté Figure 2.10.

La Figure 2.10 présente trois profils de concentration à différentes positions dans le canal. Au début du canal (courbe rouge), le cône de diffusion est étroit et on observe une variation plus abrupte du profil de concentration. A mesure qu'on s'éloigne de l'entrée du canal, le profil de concentration sera moins abrupte (courbe verte). Ces observations traduisent un élargissement du cône de diffusion montrant qu'il est possible d'étudier le phénomène

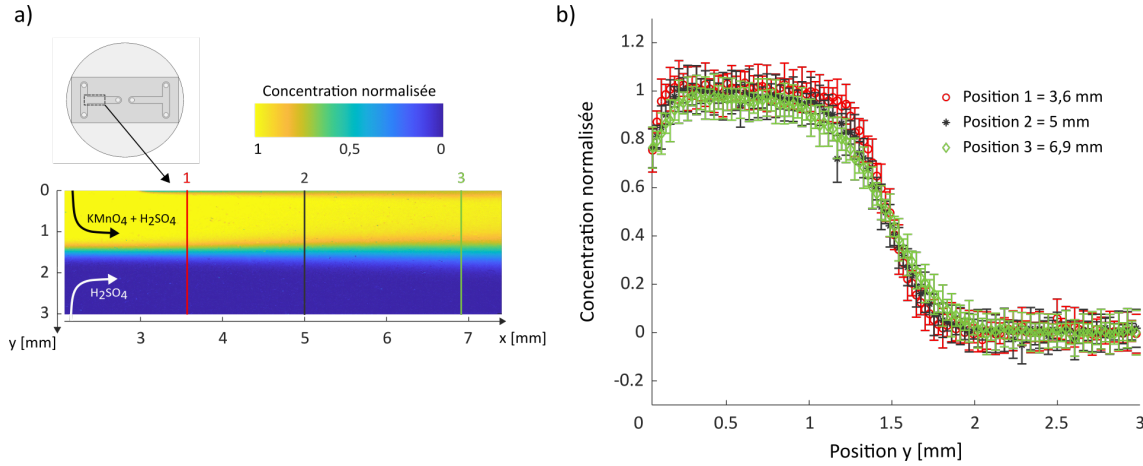


FIGURE 2.10 – a) Champ de concentration normalisé dans la zone mise en évidence par le rectangle noir de la puce microfluidique. b) Profils du champs de concentration normalisés pour 3 positions dans le canal. Les positions des profils sont données en prenant $x=0$ la paroi du canal. Le débit à chaque entrée du canal est de $0,5 \mu\text{l}/\text{min}$

de diffusion avec ce système. Un élargissement du cône de diffusion plus marqué entre le début et la fin du canal ne peut pas être observé car seulement 6 mm de longueur de canal peuvent être imagés. Un débit encore plus faible pourrait permettre d'observer un cône plus large, or le pousse seringue ne permet pas d'imposer un débit stable de moins de $0,5 \mu\text{l}/\text{min}$ par entrée. De plus, avec un débit plus faible, les bulles sont moins bien évacuées et elles peuvent donc perturber l'écoulement. Dans le cas où l'on utilise du permanganate de potassium, l'écoulement peut aussi être perturbé par la présence de précipités d'oxyde de manganèse qui sont difficilement évacués avec un faible débit.

La présence d'oxyde de manganèse a pu être observée près du bord du canal lorsque la solution S2 contenant 1 M d' H_2SO_4 + 20 mM de $KMnO_4$ s'écoulait en parallèle avec la solution S1 d' H_2SO_4 dans le canal. Comme décrit dans la partie 2.5.1, la solution d' H_2SO_4 a été ensuite injectée dans le canal pour faire l'acquisition du signal de référence. Cependant, une fine pellicule d'oxyde de manganèse bloquée au bord du canal n'a pas pu être évacuée. Localement l'intensité du signal transmis a donc diminuée comme le montre la Figure 2.11.

La diminution locale de l'intensité du signal transmis impacte directement le calcul de l'absorbance et donc de la concentration. Ainsi, pour y compris entre $[0-200] \mu\text{m}$, la concentration normalisée a été sous-estimée comme le montre la Figure 2.10. Le canal microfluidique étant large (3 mm) la présence d'oxyde de manganèse n'a cependant pas perturbée le phénomène d'interdiffusion. En effet, on peut remarquer que le profil de concentration revient bien à $C_n=1$ dès que $y > 250 \mu\text{m}$.

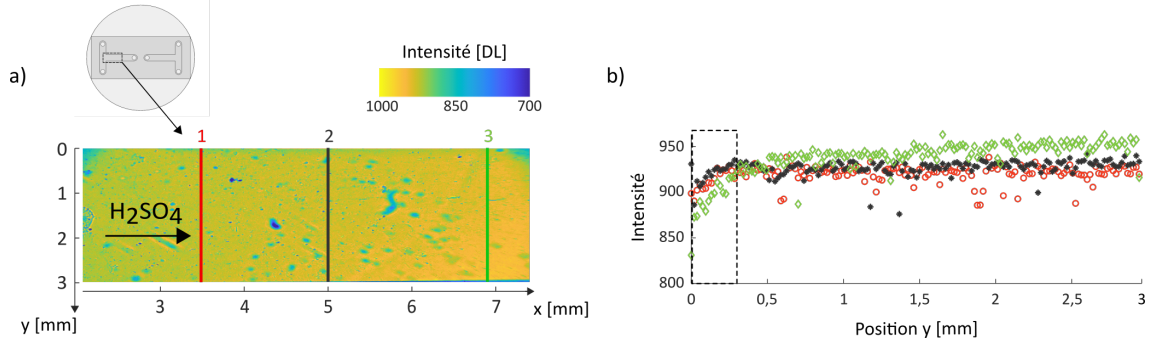


FIGURE 2.11 – a) Cartographie du signal de référence utilisé pour calculer l'absorbance via la méthode décrite section 2.5.1. Lors de l'acquisition du signal de référence, seul l'acide sulfurique s'écoule dans le canal. b) Profils de l'intensité transmise pour 3 positions dans le canal. Une faible diminution de l'intensité est mise en évidence par le rectangle noir. La diminution de l'intensité est provoquée par un résidu d'oxyde de manganèse piégé sur le bord du canal.

Dans la partie suivante, nous montrerons que malgré un élargissement du cône de diffusion relativement faible une méthode inverse a pu être implémentée pour déterminer le coefficient de diffusion du permanganate de potassium. La méthode permet également de s'affranchir du problème causé par la présence d'oxyde de manganèse.

2.5.3 Estimation du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est déterminé grâce à l'implémentation d'une méthode inverse basée sur deux régressions linéaires des moindres carrés pondérés successives [75, 82]. La première étape consiste à ré-écrire la solution analytique

$$C_n(x, y) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{y - y_0}{2 \left(\sqrt{\frac{D(x-x_0)}{v_{\text{moy}}}} \right)} \right) \right),$$

telle que

$$\operatorname{erf}^{-1}(2C_n(x, y) - 1) = \frac{(y - y_0)}{2a} \quad (2.14)$$

avec $a(x) = \sqrt{\frac{D(x-x_0)}{v_{\text{moy}}}}$ (voir Equation 2.4). On définit la fonction $f(x_i, y)$ telle que $f(x_i, y) = \operatorname{erf}^{-1}(2C_n(x_i, y) - 1)$. L'équation 2.14 peut s'écrire sous la forme de matricielle $\mathbf{F} = \mathbf{y} \mathbf{P}$ avec $\mathbf{P}$ la matrice contenant les vecteurs des paramètres que l'on souhaite identifier.

$$\begin{bmatrix} f(x_i, y_1) \\ \vdots \\ f(x_i, y_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ y_n & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_{x_i} \\ b_{x_i} \end{bmatrix} \leftrightarrow \mathbf{F} = \mathbf{y} \mathbf{P}. \quad (2.15)$$

b_{x_i} est l'ordonnée à l'origine et β_{x_i} la pente définie comme :

$$\beta_{x_i}^2 = \frac{1}{4a^2} = \frac{v_{moy}}{4D(x_i - x_0)}. \quad (2.16)$$

La Figure 2.12 donne un exemple de résultats obtenus lors de l'opération définie 2.14 pour les positions 1, 2 et 3 utilisées Figure 2.10 b). Les écarts-types de chaque point ont été calculés grâce à la propagation des incertitudes.

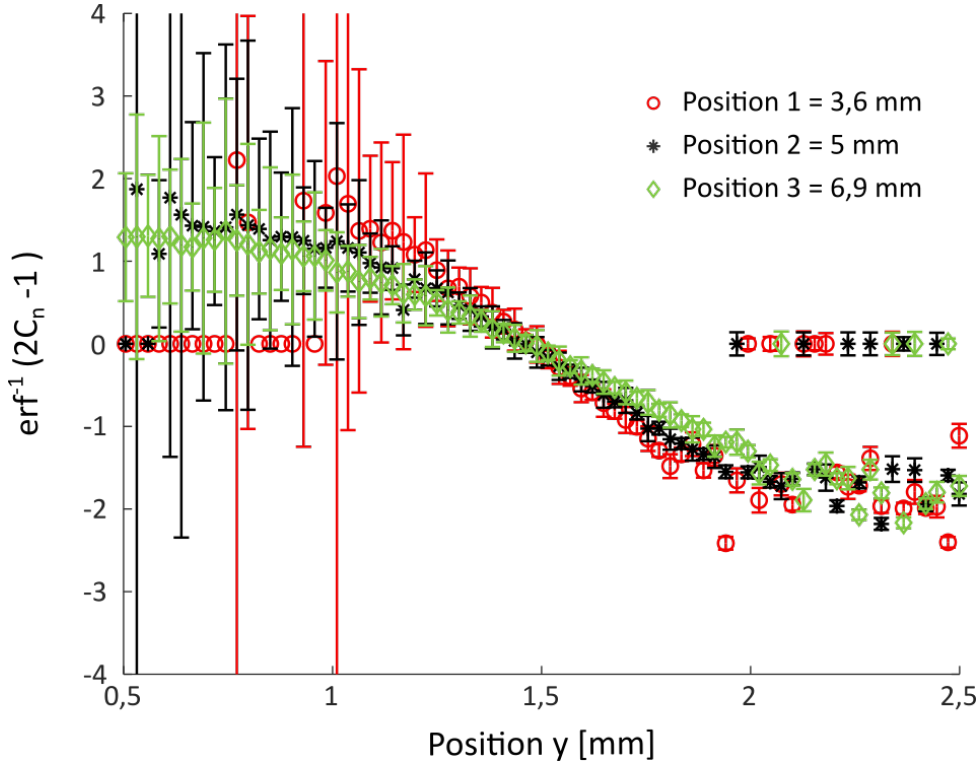


FIGURE 2.12 – Fonction $\text{erf}^{-1}(2C_n - 1)$ définie par l'Équation 2.14 en fonction de la largeur du canal y . Les profils sont tracés pour trois positions x dans le canal.

L'estimation des paramètres β_{x_i} et b_{x_i} s'effectue grâce à une régression par la méthode des moindres carrés, donnée par l'équation 2.17, pour toutes les positions x_i [93]. La régression linéaire s'effectue sur la gamme $y \in [1-2]$ mm où le comportement linéaire est observé. Ainsi la concentration C_n sous-estimée au bord du canal (cf. Section 2.5.2) n'est pas prise en compte et n'impactera pas l'estimation du coefficient de diffusion.

$$\mathbf{P} = \left[\mathbf{y}^T \quad \mathbf{W}_{f(x_i, y)} \quad \mathbf{y} \right]^{-1} \mathbf{W}_{f(x_i, y)} \mathbf{F} \quad (2.17)$$

avec $\mathbf{W}_{f(x_i, y)}$ le vecteur de pondération défini à partir des écarts-types $\sigma_{f(x_i, y)}$ associés à la fonction $f(x_i, y)$ tel que $\mathbf{W}_{f(x_i, y)} = \frac{1}{\sigma_{f(x_i, y)}}$. Les écart-types ont été calculés en utilisant la loi de propagation des incertitudes.

L'incertitude sur l'estimation de $\mathbf{P}$ est calculée grâce à la relation suivante :

$$\text{var}(\mathbf{P}) = \sigma_r^2 [\mathbf{y}^t \mathbf{W} \mathbf{y}]^{-1} \quad (2.18)$$

avec σ_r^2 la variance des résidus qui se calcule :

$$\sigma_r^2 = \frac{(\mathbf{P} \mathbf{y} - \mathbf{M})^t \mathbf{W} (\mathbf{P} \mathbf{y} - \mathbf{M})}{n - p} \quad (2.19)$$

avec $\mathbf{M}$ les mesures expérimentales, n le nombre de points utilisés pour la régression linéaire et p le nombre de paramètres à estimer.

Grâce à cette première régression linéaire, les coefficients b_{x_i} et β_{x_i} ont été estimés. Pour déterminer le coefficient de diffusion D , l'équation 2.16 $\beta_{x_i}^2 = \frac{1}{4a^2} = \frac{v_{moy}}{4D(x_i - x_0)}$ est re-écrite sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\beta_{x_i}} = 4a(x_i)^2 = \frac{4D(x_i - x_0)}{v_{moy}}. \quad (2.20)$$

Connaissant β_{x_i} , une seconde régression par la méthodes des moindres carrés similaire à celle présentée équation 2.17 peut est appliquée sur l'équation 2.20. Pour cette seconde régression, on définit un vecteur de pondération $\mathbf{W}_{4a^2} = \frac{1}{\sigma_{4a^2}^2}$, avec σ_{4a^2} l'écart-type de chaque valeur $4a^2$. La Figure 2.13 montre la variation de $4a^2$ en fonction de x/v .

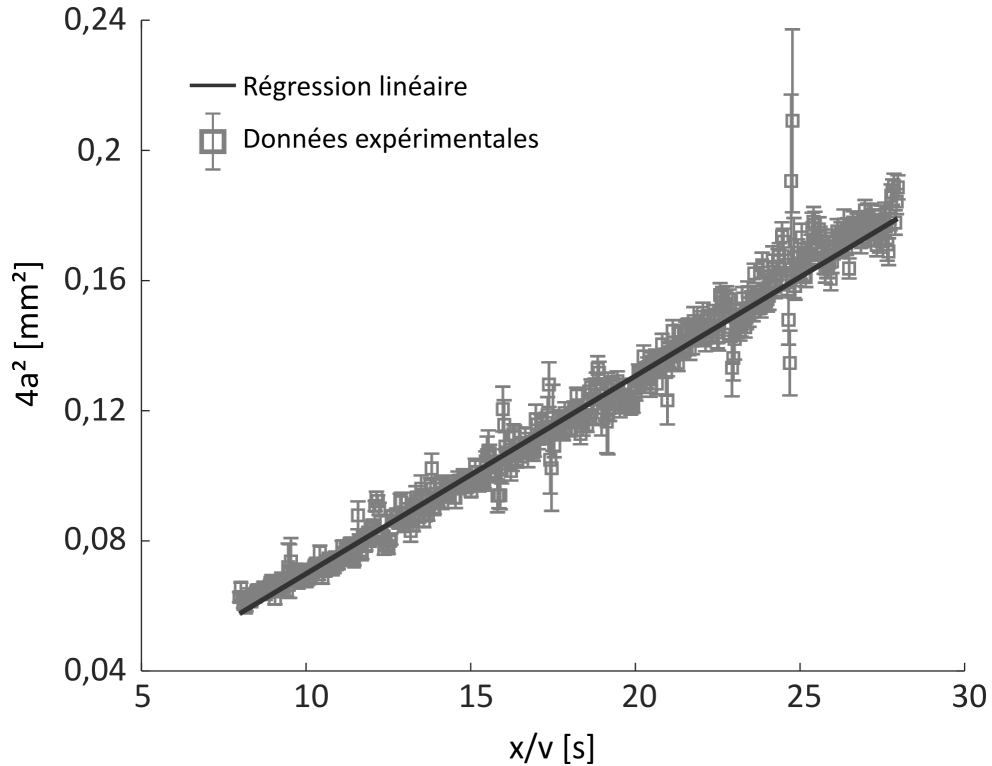


FIGURE 2.13 – Variation de du coefficient $4a^2$ en fonction de rapport x/v . Le résultat de la régression linéaire est présenté par la ligne continue.

Le coefficient de diffusion du permanganate de potassium est calculé à partir de la régression linéaire sur les données de la Figure 2.13. A température ambiante, D a ainsi été estimé à $D = (1,52 \pm 0,12) \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{s}$.

2.5.4 Discussion

La méthode et les résultats présentés ont montré que malgré la présence d'une fine pellicule d'oxyde de manganèse sur le bord du canal, le coefficient D peut être estimé. Les données expérimentales ont pu être exploitées car les profils de concentration sont perturbés sur une petite zone proche du bord. En effet, après 200 μm le profil de concentration est celui prédit par le modèle. Dans le cas où $C_n \neq 1$ avant la zone de diffusion, les données expérimentales ne sont pas viables pour estimer D . Le coefficient de diffusion calculé est comparé aux valeurs trouvées dans la littérature. Rice et al. [94] ont estimé dans leurs travaux un coefficient de diffusion du le permanganate en solution dans l'eau de $1,30 \times 10^{-3} \pm 9,6\% \text{mm}^2/\text{s}$. Kyriacou et al. [95] considèrent dans leur travaux que le coefficient de diffusion du permanganate de potassium est similaire à celui du peroxyde d'oxygène et estiment donc $D=1,63 \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{s}$. Ainsi, la valeur de $D = 1,52 \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{s}$ trouvée dans cette étude est en adéquation et confirme les valeurs rapportées dans la littérature.

La validité du résultat est également étudiée grâce à l'analyse des résidus. Ainsi, la valeur du coefficient de diffusion calculée ($D = (1,52 \pm 0,12) \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{s}$) est utilisée dans l'Equation 2.3 pour estimer le champ de concentration analytique.

La Figure 2.14 présente les profils de concentration analytiques et expérimentaux pour trois positions dans le canal. Les résidus pour chaque position y sont calculés et permettent d'évaluer la fidélité du modèle.

Dans la zone d'interdiffusion (i.e $y \in [1-2] \text{mm}$), les résidus calculés sont inférieurs à 5%. En terme de concentration, cela signifie qu'il y a une différence inférieures à 0,5 mM entre les concentrations mesurées et celles données par le modèle. On peut également remarquer qu'il n'y a pas de tendance particulière dans la répartition des résidus. Ils sont répartis aléatoirement autour de 0 ce qui permet d'appuyer la fiabilité de l'identification de D .

2.6 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a permis de poser les bases de l'étude du transfert de masse dans un système microfluidique. Nous avons montré que le système de microscopie mis en place permet d'imager un champ de concentration avec une résolution de 3,5 $\mu\text{m}/\text{px}$. Les choix concernant le dimensionnement de la puce microfluidique ont été

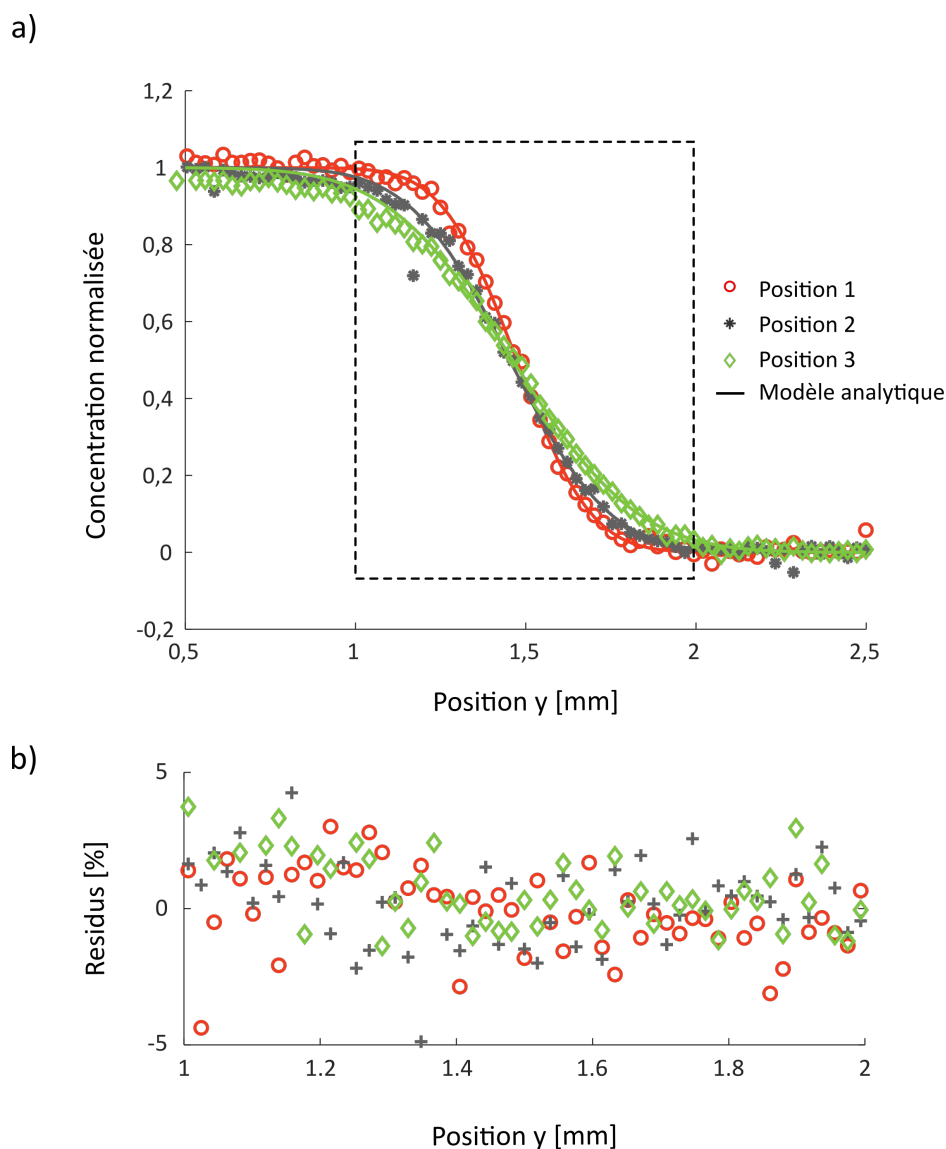


FIGURE 2.14 – a) Profils de concentration expérimentaux ainsi que les profils de concentration obtenus à partir de la solution analytique pour $D = 1,52 \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. La position 1, 2 et trois correspondent respectivement à $x = 3,6, 5$ et $6,9$ mm. Le rectangle en pointillés met en évidence la zone dans laquelle les résidus sont présentés. b) Les résidus entre le modèle et les données expérimentales sont tracés dans la zone d'interdiffusion.

essentiels car ils ont permis de simplifier le modèle. En effet, grâce à un canal avec un fort rapport d'aspect, le modèle 3D a pu être ramené à un modèle 2D pour lequel une solution analytique existe.

Ainsi, à partir du champ de concentration 2D, une méthode inverse basée sur deux régressions linéaires successives a pu être implémentée permettant de déterminer le coefficient de diffusion binaire du permanganate de potassium dans l'acide sulfurique. Les résidus calculés montrent une excellente corrélation entre le modèle et les données expérimentales. L'estimation de D concorde également avec les valeurs rapportées dans la littérature.

La méthode présentée a l'avantage d'être rapide (la mise en place du dispositif expérimental ainsi que l'acquisition des images prend environ 10 min) mais elle peut également être étendue pour d'autres dispositifs d'imagerie comme nous l'avons montré dans l'article "Interdiffusion measurements in thermally controlled microchannel using infrared spectroscopic imaging" publié durant la thèse [75]. Cette deuxième étude a été réalisée dans la gamme IR afin d'étudier le coefficient de diffusion de l'acide sulfurique dans l'acide formique et ce pour différentes températures. L'acide formique a été choisi spécifiquement car il est utilisé à l'anode des PCM lorsque le permanganate de potassium est utilisé à la cathode.

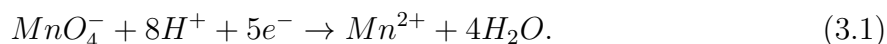
Le travail présenté dans ce chapitre reprend la méthodologie décrite dans un article publié durant la thèse [75]. Le lecteur est invité le consulter car il présente un autre dispositif expérimental basé sur la thermospectroscopie infrarouge qui permet d'étudier l'impact de la température sur le transport de masse. Pour cette étude, l'impact de la température n'a pas été considéré car les études sur les PCM présentées dans les prochains chapitres sont réalisées à température ambiante.

La valeur du coefficient de diffusion du $KMnO_4$ obtenue nous permet de lever un premier verrou dans l'appréhension des performances d'une PCM utilisant le $KMnO_4$ comme solution à la cathode. Dans le cas de l'étude des PCM, nous cherchons à étudier un champ de concentration proche de l'électrode où les phénomènes de diffusion, advection et réaction sont couplés. Nous verrons dans le chapitre suivant comment appréhender ce type de problème et comment à partir des champs de concentration, estimer un autre paramètre lié à la cinétique de réaction chimique.

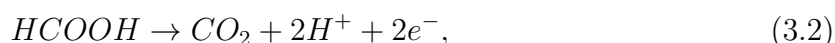
Caractérisation du transfert de masse dans une pile à combustibe en fonctionnement

3.1 Introduction

Le KMnO_4 étudié dans le chapitre précédent a été choisi spécifiquement car il peut être utilisé comme oxydant dans les PCM [58]. A la cathode se produit alors la réaction de réduction suivante :



Le réducteur généralement associé est l'acide formique (HCOOH) et le phénomène d'oxydation à l'anode est :



D'après l'équation 3.1, lorsqu'un courant est produit par la PCM, les ions de permanganate MnO_4^- sont transformés en ions Mn^{2+} . Le courant appliqué déclenche alors un gradient de concentration près de la cathode et on observera alors la zone de déplétion illustrée Figure 3.1. Grâce à l'étude présentée dans le Chapitre 2, nous avons montré que le banc de spectroscopie à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm permettait de caractériser le transfert de masse d'une solution de KMnO_4 . Ainsi, si la PCM produit un courant suffisant, un gradient de concentration sera nettement identifiable et pourra être étudié à l'aide du banc de spectroscopie développé. Les PCM au permanganate peuvent fournir des densités de courant allant jusqu'à 8 mA/cm^2 favorisant leur utilisation pour ce type d'étude [3] [21].

On retrouve dans la littérature des travaux qui montrent un intérêt quant à la ca-

caractérisation du transfert de masse avec ce type de PCM [58, 60, 96, 97]. Sun et al. ont ainsi utilisé un système de spectroscopie pour observer la diffusion du KMnO_4 dans l' HCOOH [97]. Cependant, leurs observations servent principalement de support pour le suivi de l'écoulement et n'ont pas été exploitées pour caractériser quantitativement le transfert de masse. Comme évoqué dans le Chapitre 2, pour une étude quantitative, les modèles numériques sont privilégiés mais ils ne sont malheureusement pas comparés avec des données expérimentales.

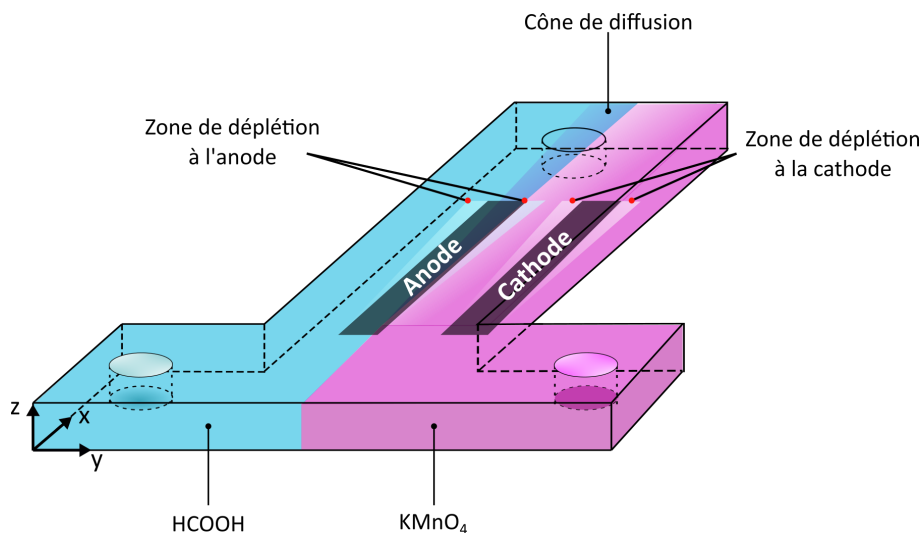


FIGURE 3.1 – Schéma d'une PCM en fonctionnement. A proximité des électrodes, on observe des zones de déplétion dues à la consommation de réactif pour produire du courant.

Ce chapitre a pour but de présenter une nouvelle méthode pour caractériser une PCM en fonctionnement. Nous montrerons qu'avec une géométrie de PCM adaptée pour l'imagerie, il est possible d'étudier quantitativement le transfert de masse à la cathode. A partir du gradient de concentration observé à proximité de l'électrode, on peut alors estimer le paramètre k_0 lié à la cinétique de réaction. Ce paramètre est habituellement estimé à partir de la caractérisation électrochimique mais nous montrerons qu'il peut aussi être étudié grâce au champ de concentration. Ainsi, dans la première partie de ce chapitre nous rappellerons les méthodes d'investigation classiques généralement utilisées pour caractériser et modéliser les PCM. Dans une seconde partie, nous présenterons un modèle semi-analytique 2D développé pour décrire la zone de déplétion au niveau de la cathode. Ce modèle sera vérifié à l'aide d'une étude numérique et sa sensibilité aux paramètres k_0 et D sera étudiée. La troisième partie sera dédiée à la présentation de la PCM développée pour réaliser l'étude. Enfin, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que la méthode inverse utilisée pour estimer k_0 et D . Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Electrochemical Acta* [4]. Ainsi, la plus part des figures et des données expérimentales sont extraites de l'article.

3.2 Méthodes de caractérisation pour les PCM

3.2.1 Etat de l'art sur les méthodes expérimentales

La première étape dans la caractérisation d'une pile à combustible est d'obtenir une courbe de polarisation. Grâce à ce type de courbe on peut alors déterminer les performances de notre système et les comparer avec les données rapportées dans la littérature. Pour réaliser la courbe de polarisation, l'outil le plus communément utilisé est le potentiostat. Cet instrument permet d'imposer des tensions ou des courants et de les mesurer en simultané [16]. La courbe I/E schématisée par le trait noir Figure 3.2 a) est alors obtenue et sert de référence pour comparer les performances des PCM.

Pour étudier la PCM en régime permanent et établir la courbe de polarisation, le potentiostat peut être utilisé en deux modes : 1) le mode galvanostatic qui mesure le potentiel de la cellule pour un courant imposé ou 2) le mode potentiostatique qui mesure le courant pour un potentiel de cellule fixé. Les courbes de polarisation sont généralement obtenues en mode potentiostatique. A partir de l'open current voltage (OCV) et pour plusieurs paliers de potentiel, le courant produit est mesuré durant plusieurs minutes. La moyenne du courant et du potentiel pour chaque palier est ensuite utilisée pour tracer la courbe I/E.

Dans plusieurs études rapportées dans la littérature, les mesures électrochimiques permettent d'obtenir la courbe de polarisation avec seulement le potentiel global de la cellule (i.e la différence de potentiel entre la cathode et l'anode) [24, 29, 55, 63]. L'étude individuelle des électrodes n'est alors pas possible et manque pour identifier la cause de la baisse des performances. En effet, des phénomènes limitants comme un empoisonnement de la surface de l'électrode ou encore une cinétique d'oxydation lente peuvent se produire sur les électrodes. Pour remédier à cela, la configuration trois électrodes schématisée par la Figure 3.2 b) peut être mise en place.

Dans le cas des PCM, le bout poreux de l'électrode de référence est généralement immergé dans le réservoir de sortie de la PCM comme illustré Figure 3.2 b). Grâce à l'électrode de référence, on peut alors isoler le potentiel de la cathode et de l'anode. Un exemple de l'évolution idéale de la tension de chaque électrode en fonction du courant est présenté par les courbes en pointillés Figure 3.2 a).

On retrouve ce type de branchement dans les travaux présentés par Choban et al. [98]. En isolant les potentiels de la cathode et de l'anode, ils ont pu identifier qu'en milieu acide ou basique la cathode était toujours l'électrode limitante. En configuration trois électrodes, Kjeang et al. ont montré qu'aucune électrode n'était limitante et que le sys-

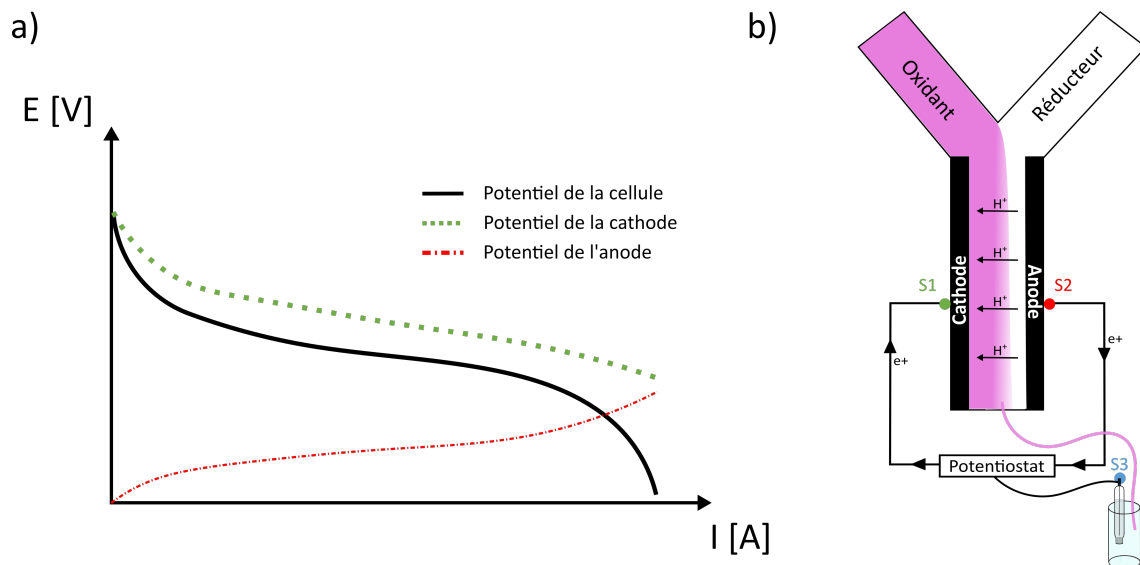


FIGURE 3.2 – a) Courbe de polarisation théorique en mode trois électrodes. Le potentiel de cellule est la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Les potentiels de cathode et d'anode sont les différences de potentiels avec l'électrode de référence. b) Schéma d'un montage expérimental en configuration trois électrodes pour la caractérisation électrochimique d'une PCM. Les points S1, S2 et S3 sont les contacts physiques qui relient le potentiostat avec la pile. Le point S3 est le contact physique qui relie l'électrode de référence avec le potentiostat.

tème électrochimique était bien équilibré [67]. Dans le cas des PCM utilisant du $KMnO_4$ à la cathode, Liu et al. ont pu identifier des chutes de potentiel à la cathode dues à la présence de particules d'oxyde de manganèse (MnO_2) [58]. Ces particules insolubles obstruent le microcanal et bloquent le transfert de masse des réactifs entraînant une diminution des performances.

Même si cette méthode de caractérisation est la plus couramment employée pour l'étude des PCM, les informations extraites permettent d'avoir une vision globale du système. Pour l'investigation de paramètres in-situ liés à la cinétique de réaction (k_0 ou coefficient de transfert de charge α), il est nécessaire de mettre en parallèle les équations qui gouvernent le système avec les mesures électrochimiques. Ainsi, en s'aidant de la loi de Butlmer-Volmer et de la représentation logarithmique $\log(I) = f(E)$ schématisée Figure 3.3, les paramètres cinétiques du système (I_0 , k_0 et α) peuvent être déterminés [16]. Dans ce contexte, on peut citer les travaux de Lee et al. qui utilisent la courbe de Tafel pour identifier k_0 et α dans différentes conditions opératoires [99]. Nous ne détaillerons pas plus ce sujet dans cette partie car l'objectif de ce chapitre est de présenter une nouvelle méthode de caractérisation pour estimer D et k_0 à partir de l'étude du transfert de masse.

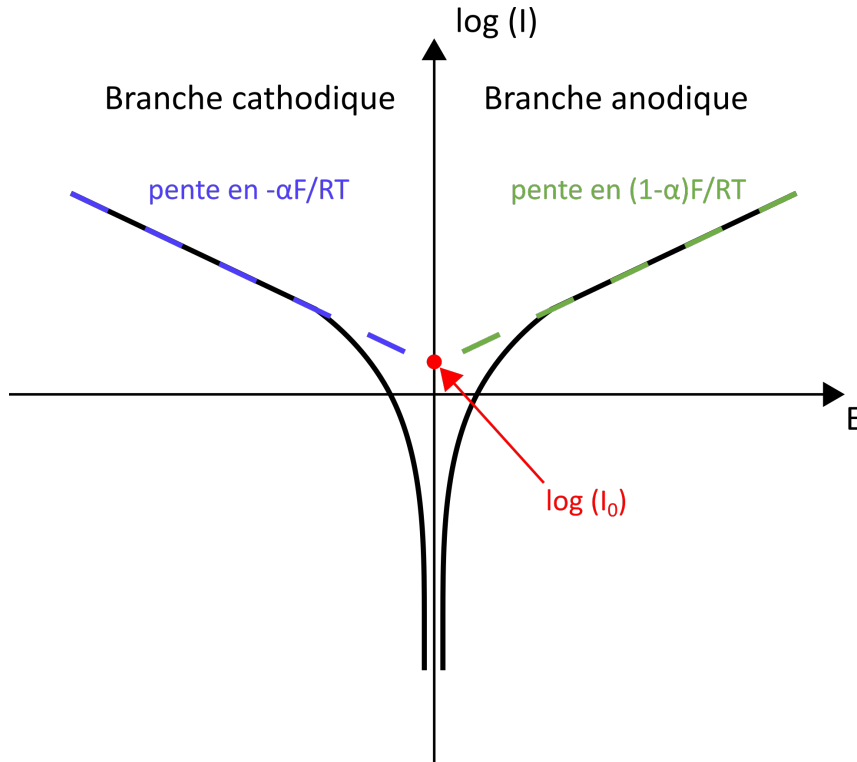


FIGURE 3.3 – Représentation de la courbe de Tafel utilisée pour extraire les paramètres cinétiques. Le coefficient α est déterminé grâce à la pente du segment de droite. Le courant d'échange I_0 correspond à l'ordonnée à l'origine de cette droite. On peut déterminer k_0 en considérant $I_0 = nFk_0$.

Les paramètres cinétiques comme k_0 et D ont besoin d'être estimés car ils sont essentiels pour alimenter des modèles numériques ou analytiques. En effet, connaissant ces paramètres, la modélisation des performances est plus précise et on peut alors optimiser la géométrie et les conditions opératoires de la PCM. A cause de leur nature multiphysique, il est parfois difficile à partir de mesures expérimentales seules, de comprendre l'impact de la géométrie, des conditions opératoires ou encore des phénomènes de transfert sur les performances. La modélisation de la PCM est donc une étape presque obligatoire lorsque l'on souhaite étudier ce type de système. C'est pourquoi de nombreux travaux ont été réalisés afin de modéliser les champs de concentration dans les PCM et de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. La partie suivante est dédiée à la présentation de travaux portant sur la modélisation des PCM.

3.2.2 Méthodes basées sur la modélisation

Les PCM sont des systèmes complexes qui sont gouvernés par les phénomènes couplés de transport d'espèces, de cinétique de réaction et d'écoulements. Modéliser la PCM est essentiel afin de comprendre leur fonctionnement et appréhender les performances. Ainsi,

afin de résoudre les équations complètes qui dirigent le système, une approche numérique est généralement choisie [68, 89, 100–106]. Bazylak et al. sont les premiers à rapporter des travaux sur la modélisation numérique de PCM [68]. Le modèle 3D développé a permis d'étudier différentes géométries de PCM ainsi que les conditions opératoires qui permettent d'augmenter la quantité de combustible consommé. Le résultat de cette étude suggère qu'une géométrie optimale est constituée d'un canal avec un rapport d'aspect élevé et des électrodes placées sur les parois supérieure et inférieure. Le modèle numérique peut également prendre en compte l'équation de Butler-Volmer afin de reproduire une courbe de polarisation [52, 100]. Avec le développement de logiciel de modélisation multiphysique tel que COMSOL, les modèles ont également pu se complexifier pour prendre en compte des facteurs comme la porosité des électrodes [103, 107].

Les méthodes numériques ont l'avantage de fournir une solution 3D sans approximations. La difficulté concernant la mise en œuvre de ce type de modélisation est plutôt liée aux choix des conditions limites et l'écriture des termes de source ou de perte. Si les conditions sont bien posées, alors la plus grande source d'erreur de ces modèles repose principalement sur la mauvaise estimation de D , k_0 ou α . En effet, ces paramètres sont souvent approximés car il n'ont pas été mesurés (cas de k_0 ou α) ou ne sont pas retrouvés dans la littérature (cas de D).

La modélisation numérique a été plusieurs fois utilisée durant la thèse afin de vérifier les modèles physiques développés ou encore appréhender l'impact de conditions opératoires sur la PCM. Bien que très utile pour choisir des paramètres comme le débit, le rapport d'aspect de cellule optimal, la modélisation numérique a un inconvénient : le temps de calcul. En effet, à cause des dimensions de la PCM (rapport d'aspect ≈ 100 et longueur de canal quelques centimètres), le maillage est complexe et plusieurs minutes sont nécessaires avant d'obtenir un résultat. Dans le cas d'une étude paramétrique où l'on souhaite étudier plusieurs valeurs de multiples paramètres, la simulation peut alors prendre plus de 30 min.

Pour palier à ce problème, il existe d'autres techniques de modélisation basées sur l'écriture de solutions analytiques. Établir une solution analytique pour décrire les phénomènes de transport dans une PCM n'est pas trivial à cause des phénomènes couplés. Gervais et al. ont ainsi proposé des méthodes pour établir un modèle analytique pour l'étude d'un dispositif microfluidique dans lequel on retrouve le couplage advection-diffusion-réaction. Ce type de problème fait référence à celui de Graetz utilisé en thermique [108].¹

1. Problème utilisé en thermique pour déterminer le champs de température dans un tube en présence d'un écoulement de fluide turbulent et un phénomène de conduction au niveau de la paroi du fluide

Dans le domaine spécifique des PCM, Braff et al., présentent une méthodologie pour établir l'expression de la densité de courant en fonction de la tension et du champ de concentration [20]. Un autre modèle semi-analytique 2D proposé par S.Chevalier permet de décrire le champ de concentration à proximité d'une électrode en tenant compte du profil de vitesse [109]. Dans les travaux présentés par Lisboa et al., une solution numérique-analytique est proposée afin d'étudier l'impact du nombre de Reynolds et de l'épaisseur des électrodes sur le transport de masse et par conséquent sur les performances. Les résultats présentés soulignent l'importance de la modélisation dans l'appréhension des conditions opératoires et de la géométrie sur les performances.

L'avantage des solutions analytiques ou semi-analytique est qu'elles permettent en une équation de décrire un phénomène physique. Elles permettent également de modéliser la physique sur la partie du système qui nous intéresse. Par conséquent, les modèles analytiques présents dans la littérature s'intéressent plutôt à la région proche de l'électrode. On notera également que la résolution du problème avec ces méthodes est donc beaucoup plus rapide qu'avec les méthodes numériques. Cependant comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 2, des hypothèses parfois fortes (approximation 2D, simplification du champ de vitesse...) doivent être faites pour simplifier le problème. De plus, la solution analytique est souvent associée à une géométrie de PCM. Ainsi, suivant le positionnement des électrodes dans le canal, les conditions limites et initiales ainsi que les hypothèses pour simplifier le problème seront différentes.

La revue de littérature présentée dans le début de ce chapitre a permis de présenter les méthodes utilisées pour caractériser les performances électrochimiques ainsi que le champ de concentration dans une PCM en régime permanent. Nous avons pu voir que les mesures électrochimiques permettent d'établir la courbe de polarisation ainsi que la courbe de Tafel qui est utilisée pour déterminer le taux de réaction k_0 . Ce type d'approche permet de caractériser la PCM de manière ex-situ et par conséquent, aucune information quantitatives sur le transport de masse ne peut être déduite à partir de ces courbes. Pour cela, les méthodes numériques ou analytiques sont utilisées pour retrouver le champ de concentration théorique dans le canal.

Dans le Chapitre 2, nous avons montré que l'étude quantitative du transfert de masse est possible à l'aide du banc de spectroscopie visible développé. En implémentant une méthode inverse avec les mesures expérimentales 2D et la solution analytique, le coefficient de diffusion du $KMnO_4$ dans l' H_2SO_4 a été estimé. Dans ce chapitre, nous montrerons que cette méthode de caractérisation peut être transposée aux PCM et qu'elle peut permettre

d'estimer D mais aussi le taux de réaction k_0 .

La première étape pour arriver à un tel résultat consiste à établir un modèle analytique qui permet de décrire le champ de concentration dans une PCM avec une géométrie similaire à celle présentée Figure 3.1. Le modèle qui a été établi est présenté dans la section suivante.

3.3 Modélisation de la PCM en régime permanent

3.3.1 Solution semi-analytique 2D

On considère la PCM illustrée Figure 3.4. Avec cette géométrie les réactifs s'écoulent

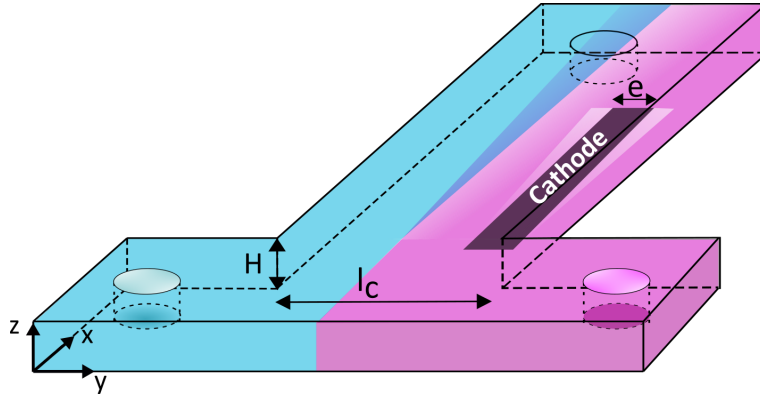


FIGURE 3.4 – Schéma de la géométrie 3D considérée pour étudier la PCM. La hauteur du canal $H=20\mu\text{m}$, la largeur du canal $l_c=3\text{ mm}$ et la largeur de l'électrode $e=0,5\text{ mm}$. L'anode n'est pas représenté car on s'intéresse seulement à la réaction du côté de la cathode.

dans le canal avec une vitesse moyenne v_{moy} , une diffusivité massique D et le permanganate est consommé à l'interface de l'électrode à une vitesse k_0 [mm/s] aussi appelé taux de réaction et que l'on définit comme :

$$k_0 = \frac{i_0}{C_0 n F} \exp\left(-\frac{\eta}{b}\right). \quad (3.3)$$

avec i_0 le courant d'échange en $[\text{A}/\text{m}^2]$, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday en $[\text{C}/\text{mol}]$, C_0 la concentration initiale du réactif, η est le surpotentiel à la cathode en $[\text{V}]$ et b est la pente de Tafel en $[\text{V}]$. Au niveau de la cathode, la densité du flux molaire est :

$$\frac{j(x, y)}{nF} = \frac{i_0}{nF} \frac{C(x, y, z=0)}{C_0} \exp\left(\frac{-\eta}{b}\right). \quad (3.4)$$

En combinant les équations 3.3 et 3.4 on obtient la relation entre le taux de réaction et la concentration du réactif tel que :

$$\frac{j(x, y)}{nF} = k_0 C. \quad (3.5)$$

L'équation 3.5, décrit la densité du flux molaire est associée à une densité de courant j produit par la PCM. Concrètement, lorsque la PCM va produire du courant, la concentration proche de l'électrode va diminuer et entraîner l'apparition de la zone de déplétion schématisée Figure 3.4.

Pour modéliser la zone de déplétion en régime permanent, le problème 3D à considérer est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{v} \nabla(C) = \nabla \cdot (D \nabla C), \\ \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0, l_c} = \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=H} = 0, \\ \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\frac{j(x, y)}{nF}, \\ C(x = 0, y, z) = C_0(y) \end{array} \right. \quad (3.6)$$

avec C la concentration du réactif en [M], D le coefficient de diffusion en [mm^2/s]. On précise qu'en dehors de l'électrode la densité de courant est nulle. Pour cette étude on considère que le canal microfluidique à une hauteur $H = 20 \mu\text{m}$ et une largeur $l_c = 3 \text{ mm}$ donnant un rapport d'aspect $\gamma = 150$. Le système d'équations 3.6 peut être simplifié en un modèle 2D en reprenant les hypothèses posées dans le Chapitre 2 section 2.3. Le problème 3D devient alors un problèmes 2D qui peut se résoudre en considérant 2 domaines schématisés par la Figure 3.5. Le domaine 1 correspond à la surface de l'électrode et le domaine 2 correspond au canal microfluidique. Dans le domaine 1, soit lorsque $y \in [0-e/2] \text{ mm}$, le système d'équations qui décrit la variation de concentration est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{moy} \frac{\partial C_1}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2} - \frac{k_0}{H} C_1, \\ \frac{\partial C_1}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \\ \frac{\partial C_1}{\partial y} \Big|_{y=e/2} = \frac{\partial C_2}{\partial y} \Big|_{y=e/2}, \end{array} \right. \quad (3.7)$$

Ce système d'équations décrit la réaction chimique qui se produit sur la surface de l'électrode. Dans le domaine 2, le champ de concentration est décrit par le système d'équations

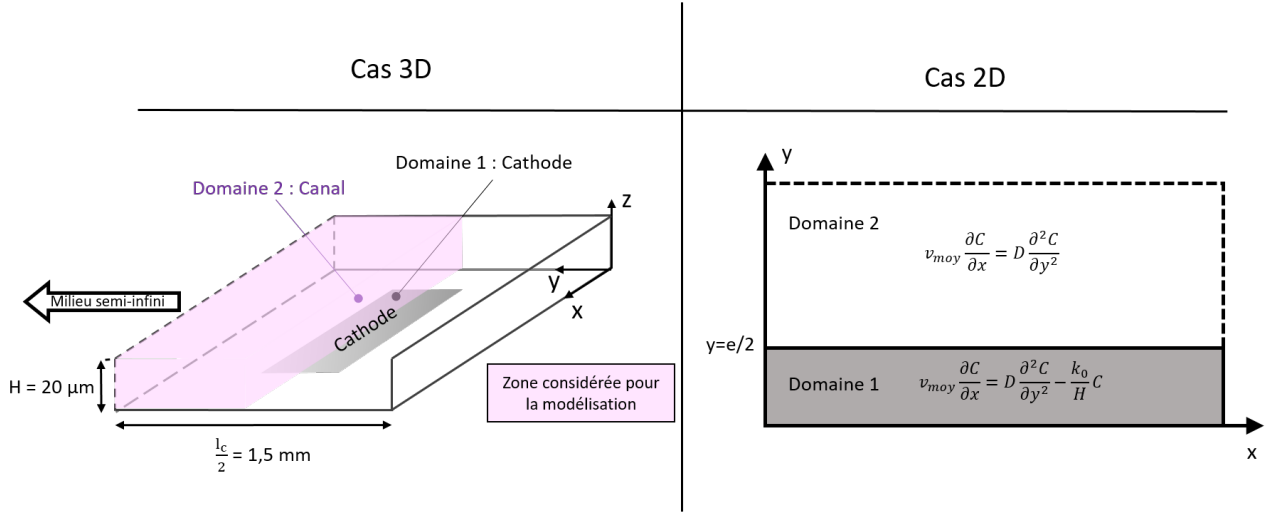


FIGURE 3.5 – Schémas 3D et 2D de la géométrie à considérer pour résoudre le problème de diffusion-advection-réaction.

suivant :

$$\begin{cases} v_{moy} \frac{\partial C_2}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2}, \\ C_2(x, y \rightarrow \infty) = C_0, \\ C_2(x, y = e/2) = C_1(x, y = e/2) \end{cases} \quad (3.8)$$

Afin de résoudre le problème, on effectue un changement de variable et on définit $\hat{C}_1 = \frac{C_1 - C_0}{C_0}$ et $\hat{C}_2 = \frac{C_2 - C_0}{C_0}$. De plus, afin d'écrire la solution analytique de ce problème, la Transformée de Laplace rappelée ci-dessous est appliquée sur la variable x .

$$\mathcal{L}\{f(x, y)\} \rightarrow \bar{f}(p, y) = \int_0^\infty f(x, y) \exp(-px) dx \quad (3.9)$$

Après la Transformée de Laplace, les systèmes d'équations à résoudre deviennent, dans le domaine 1

$$\begin{cases} v_{moy} p \bar{\hat{C}}_1 = D \frac{d^2 \bar{\hat{C}}_1}{dy^2} - \frac{k_0}{H} (\hat{C}_1 + \frac{1}{p}), \\ \frac{d\bar{\hat{C}}_1}{dy} \Big|_{y=0} = 0 \\ \frac{d\bar{\hat{C}}_1}{dy} \Big|_{y=e/2} = \frac{d\bar{\hat{C}}_2}{dy} \Big|_{y=e/2}, \end{cases} \quad (3.10)$$

et dans le domaine 2 :

$$\begin{cases} v_{moy}P \frac{d\bar{\hat{C}}_2}{dx} = D \frac{d^2\bar{\hat{C}}_2}{dy^2}, \\ \bar{\hat{C}}_2(p, y \rightarrow \infty) = 0, \\ \bar{\hat{C}}_2(p, y = e/2) = \bar{\hat{C}}_1(p, y = e/2). \end{cases} \quad (3.11)$$

Dans le domaine 1 la solution de l'équation est de la forme :

$$\bar{\hat{C}}_1(p, y) = A \cosh(\alpha_1 y) + B \sinh(\alpha_2 y) + \frac{k_0}{HDp\alpha_1^2} \quad (3.12)$$

avec $\alpha_1 = \sqrt{\frac{v_{moy}P + k_0/H}{D}}$. Grâce à la condition limite $\frac{d\bar{\hat{C}}_1}{dy}|_{y=0} = 0$ nous savons que $B = 0$.

Dans le domaine 2, la solution de l'équation est de la forme :

$$\bar{\hat{C}}_2(p, y) = E \exp(-\alpha_2 y) + F \exp(\alpha_2 y) \quad (3.13)$$

avec $\alpha_2 = \sqrt{\frac{v_{moy}P}{D}}$. La condition initiale $\bar{\hat{C}}_2(p, y = e/2) = \bar{\hat{C}}_1(p, y = e/2)$ donne $F = 0$.

La forme de A est déterminée grâce à la relation de conservation de flux $\frac{d\bar{\hat{C}}_2}{dy}|_{y=e/2} = \frac{d\bar{\hat{C}}_1}{dy}|_{y=e/2}$

$$\alpha_1 A \sinh(\alpha_1 e/2) = -\alpha_2 E \exp(-\alpha_2 e/2) \quad (3.14)$$

$$-\frac{\alpha_1 A \sinh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2} = E \exp(-\alpha_2 e/2) \quad (3.15)$$

De plus, en $y=e/2$, la relation de continuité $\bar{\hat{C}}_2(p, y = e/2) = \bar{\hat{C}}_1(p, y = e/2)$ donne :

$$A \cosh(\alpha_1 e/2) + \frac{k_0}{HpD\alpha_1^2} = E \exp(-\alpha_2 y) \quad (3.16)$$

que l'on peut re-écrire d'après l'équation 3.15 comme

$$A \cosh(\alpha_1 e/2) + \frac{k_0}{HpD\alpha_1^2} = -\frac{\alpha_1 A \sinh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2}. \quad (3.17)$$

On peut alors déterminer A tel que :

$$A = -\frac{k_0}{HpD\alpha_1^2 \cosh(\alpha_1 e/2)} \frac{1}{\left(1 + \frac{\alpha_1 \tanh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2}\right)}. \quad (3.18)$$

La forme de E est trouvée en combinant les équations 3.15 et 3.18 :

$$E \exp(-\alpha_2 e/2) = -\alpha_1 \frac{k_0}{H_p D \alpha_1^2 \alpha_2 \cosh(\alpha_1 e/2)} \frac{\sinh(\alpha_1 e/2)}{(1 + \frac{\alpha_1 \tanh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2})} \quad (3.19)$$

$$E = -\frac{k_0 \tanh(\alpha_1 e/2)}{H_p D} \frac{\exp(\alpha_2 e/2)}{(\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \tanh(\alpha_1 e/2))} \quad (3.20)$$

En remplaçant E dans l'équation 3.13, on obtient le champ de concentration $\bar{\hat{C}}$ dans le reste du canal microfluidique :

$$\bar{\hat{C}}(p, y) = -\frac{k_0 \tanh(\alpha_1 e/2)}{H_p D} \frac{\exp(\alpha_2 e/2)}{(\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \tanh(\alpha_1 e/2))} \exp(-\alpha_2 y) \quad (3.21)$$

On rappelle que $\alpha_1 = \sqrt{\frac{v_{moy} p + k_0/H}{D}}$ et $\alpha_2 = \sqrt{\frac{v_{moy} p}{D}}$. Le champ de concentration décrit par l'équation 3.21 est un produit de convolution entre **le phénomène de diffusion-advection-réaction au bord de l'électrode en $y=e/2$** et **la réponse impulsionnelle du phénomène de diffusion**. On définit C_e la Transformée de Laplace du profil de concentration en $y = e/2$ tel que

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ -\frac{k_0 \tanh(\alpha_1 e/2)}{H_p D} \frac{\exp(\alpha_2 e/2)}{(\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \tanh(\alpha_1 e/2))} \right\} = C_e. \quad (3.22)$$

La Transformée de Laplace de la réponse impulsionnelle est :

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \exp(-\alpha_2 y) \} = \frac{\delta(y)}{\pi x^3} \exp(-\frac{\delta(y)}{x}) \quad (3.23)$$

avec $\delta(y) = \frac{v_{mean} y^2}{4D}$. Sachant que le changement de variable $\hat{C} = \frac{C - C_0}{C_0}$ a été appliqué, on retrouve le champ de concentration dans l'espace x-y :

$$C(x, y) = C_0 \left(1 + C_e \frac{\delta(y)}{\pi x^3} \exp(-\frac{\delta(y)}{x}) \right) \quad (3.24)$$

Le champ de concentration 2D $C(x, y)$ est calculé en utilisant une transformée inverse numérique basée sur la méthode de Gaver-Stehfest [110].

Afin de vérifier la validité de la solution semi-analytique proposée, une étude numérique réalisée sur COMSOL est réalisée et présentée dans la partie suivante.

3.3.2 Vérification du modèle

Dans cette partie, le logiciel de simulation numérique COMSOL est utilisé afin de modéliser en 3D et sans hypothèses le champ de concentration dans la PCM présentée Figure 3.4. Comme dans le Chapitre 2, on considère un écoulement laminaire modélisé grâce à l'équation de Navier-Stokes et l'équation de continuité. Une électrode a été ajoutée au fond du canal et la réaction chimique est simulée en imposant un flux molaire à la surface tel que :

$$\nabla \cdot (-D\nabla C + \vec{v}C) = k_0 C. \quad (3.25)$$

Pour cette étude, la hauteur du canal est fixée à $20\text{ }\mu\text{m}$, le débit total est de $2\text{ }\mu\text{l/min}$, le coefficient de diffusion $D = 2 \times 10^{-3}\text{ mm}^2/\text{s}$ et le champ de concentration considéré est adimensionné.

La simulation numérique est d'abord utilisée pour vérifier que le champ de concentration est toujours homogène selon la direction z quand une réaction à lieu au niveau de l'électrode. Pour cela, on étudie les cartographies des champs de concentration dans le plan y - z pour différentes positions x dans le canal. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.6.

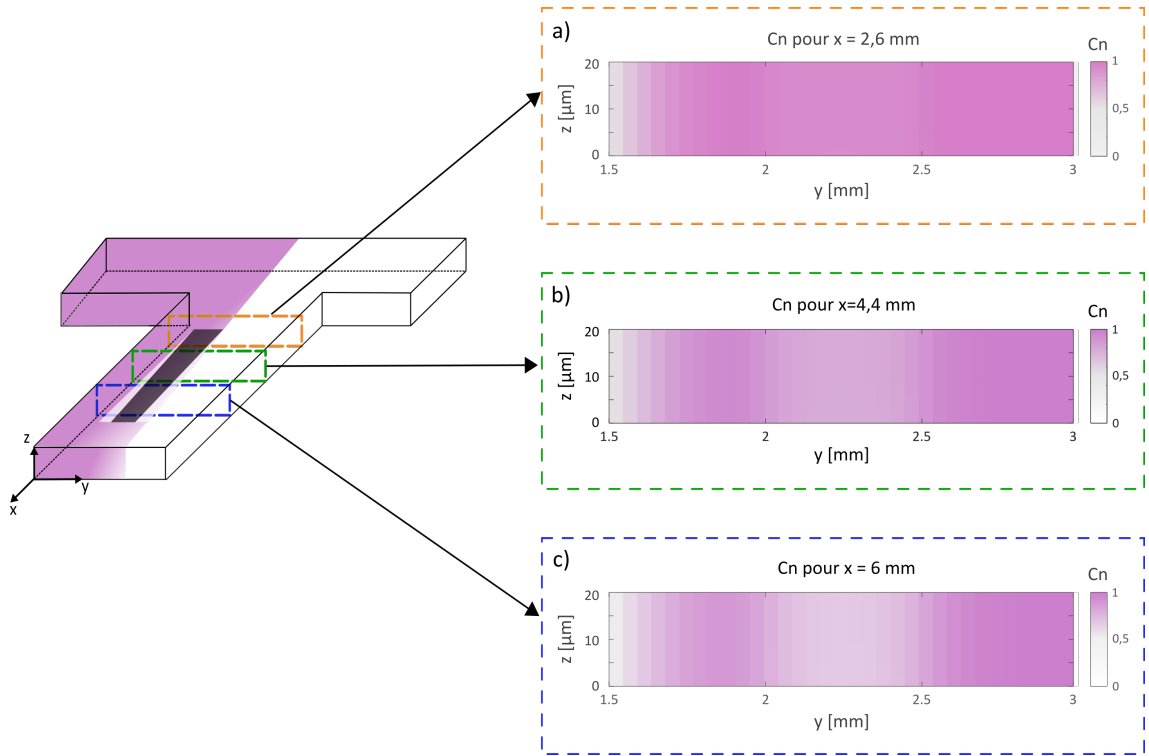


FIGURE 3.6 – Coupes verticales des champs de concentration pour différentes positions x dans le canal. La cathode est située en $y \in [2-2,5]\text{ mm}$.

Les cartographies de concentration présentées Figure 3.6 ne montrent pas de gradient suivant la direction z . Ainsi, comme dans le cas du chapitre 2, il n'y a pas de gradient de

concentration selon z et on peut alors considérer un problème 2D dans le plan x - y .

Les profils de concentration numériques sont ensuite comparés avec les profils calculés à l'aide de la solution semi-analytique présentée équation 3.24. Le résultat de cette étude est présenté sur la Figure 3.7.

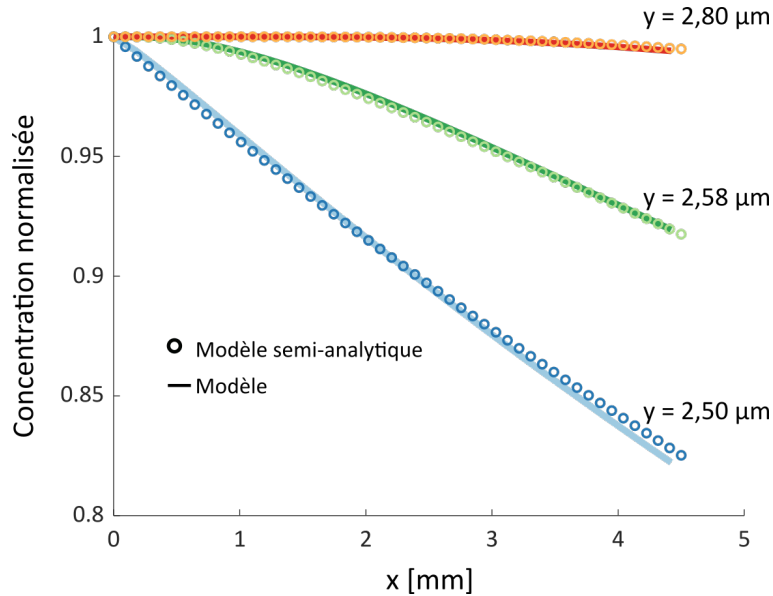


FIGURE 3.7 – Les profils de concentration donnés par le modèle semi-analytique et la modélisation sont données pour 3 positions y dans le canal. La position $y=2,5$ mm correspond au bord de l'électrode, $y=2,58$ mm correspond à la distance à $80 \mu\text{m}$ du bord de l'électrode et $y=2,8$ mm celle à $300 \mu\text{m}$ du bord.

Les profils de concentration présentés Figure 3.7, montrent que pour différentes positions y les profils de concentration entre le modèle COMSOL et celui présenté par l'équation 3.24 sont identiques. On montre ainsi que le modèle semi-analytique peut être utilisé pour étudier la zone de déplétion proche de la cathode. Il est important de souligner que la solution semi-analytique proposée n'est vraie que parce que la géométrie a été adaptée pour la simplification du modèle. L'utilisateur devra veiller à vérifier la validité des hypothèses si la géométrie ou d'autres paramètres expérimentaux venaient à être modifiés.

Le modèle semi-analytique développé permet de décrire le champ de concentration 2D dans une PCM en fonctionnement avec un temps de calcul < 2 s. En couplant le champ de concentration théorique avec les données expérimentales, nous supposons qu'il est possible d'estimer k_0 et D à l'aide d'une méthode inverse. Pour vérifier la faisabilité d'une telle estimation, il convient d'évaluer la sensibilité de notre modèle à ces paramètres. La section suivante est donc dédiée à la présentation de l'étude de sensibilité du modèle aux paramètres k_0 et D .

3.3.3 Etude de sensibilité

Lorsqu'un système est gouverné par plusieurs paramètres, il est parfois difficile d'évaluer l'impact des variables en entrée sur sa sortie. Ainsi pour mieux comprendre la dynamique du système, des études de sensibilité peuvent être menées afin d'estimer l'influence des paramètres du modèle sur le résultat qu'il renvoie. La sensibilité S d'une fonction f par rapport à un paramètre x_i est défini comme :

$$Sx_i = \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \quad (3.26)$$

Dans le cas où l'on souhaite comparer l'impact de plusieurs paramètres, on utilisera la sensibilité normalisée

$$S_n x_i = \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \times x_i \quad (3.27)$$

A partir de la solution semi-analytique 3.24, nous souhaitons estimer la sensibilité du modèle aux paramètres k_0 et D . Pour cela, on fixe la vitesse d'écoulement à $v_{moy} = 0,55$ m/s soit un débit total de 2 µl/min et les valeurs de k_0 et D sont respectivement fixées à 1×10^{-3} mm/s et 2×10^{-3} mm²/s. L'étude de sensibilité est réalisée en appliquant une variation de 10 % à k_0 et D . La sensibilité normalisée du champ de concentration est calculée à l'aide de l'équation 3.27. Pour le calcul, on considère 3 positions selon la direction y. Chaque position correspond à la moyenne du champ de concentration sur 50 µm.

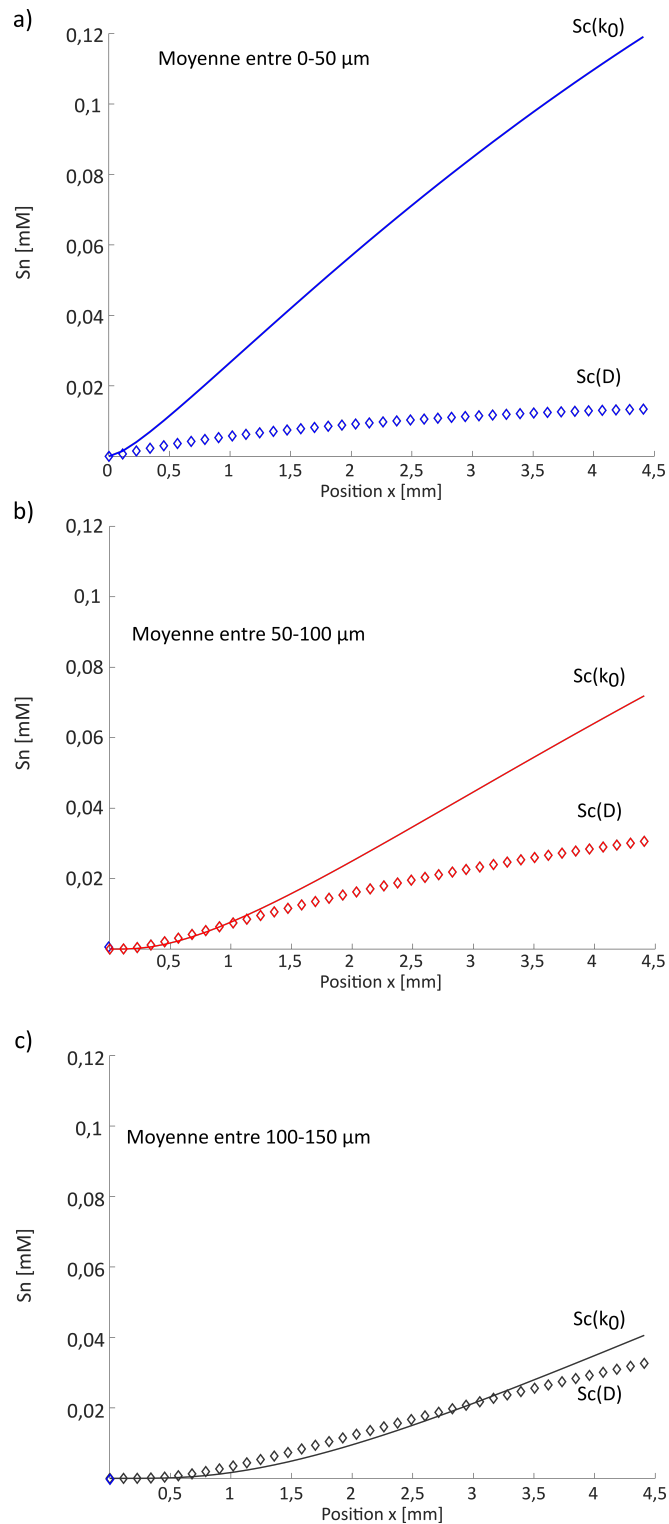


FIGURE 3.8 – Sensibilités normalisées de la concentration aux paramètres k_0 et D . a) La sensibilité a été calculée en considérant la moyenne du champ de concentration sur 50 μm depuis le bord de l'électrode. b) La sensibilité calculée dans la zone 2 qui correspond à la moyenne du champ de concentration entre 50-100 μm . c) La sensibilité calculée dans la zone 3 qui correspond à la moyenne du champ de concentration entre 100-150 μm .

La Figure 3.8 montre que k_0 est le paramètre qui impacte le plus la sortie du modèle et ce surtout à proximité de l'électrode (Figure 3.8 a). Comme le montrent les Figures 3.8 b) et c), plus l'on s'éloigne du bord du canal plus le modèle devient sensible à D . Toutefois, on observe aussi que les valeurs de sensibilités sont également divisées par deux entre le bord de l'électrode et 100 μm plus loin dans le canal.

Cette étude nous permet de mieux appréhender l'influence de k_0 et D sur le modèle développé. Nous avons montré que le profil de concentration était beaucoup plus sensible à k_0 que D au bord de l'électrode. Plus l'on s'éloigne de l'électrode et moins la concentration sera sensible à k_0 . En s'éloignant du bord de l'électrode, on peut alors envisager estimer D si la variation de concentration est assez marquée ($\text{SNR} > 1$). La partie suivante est dédiée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus. Nous décrirons dans un premier temps les étapes de fabrication pour obtenir une PCM puis nous présenterons les cartographies du champ de concentration lorsqu'elle est en fonctionnement. A partir des profils expérimentaux, nous montrerons comment implémenter une méthode inverse afin d'estimer k_0 et D .

3.4 Etude du champ de concentration dans une PCM

3.4.1 Fabrication de la PCM

Dans le Chapitre 2, nous avons détaillé le protocole expérimental mis en place pour obtenir un canal microfluidique simple. Pour réaliser une PCM, il faut ajouter à ce canal deux électrodes remplissant les conditions suivantes :

- Les électrodes doivent être compatibles avec les réactifs utilisés pour cette étude (acide formique, acide sulfurique et permanganate de potassium) afin de permettre les réactions d'oxydation et de réduction
- Les électrodes ne doivent pas perturber l'écoulement des fluides dans le canal, autrement le modèle semi-analytique n'est plus valable
- Le positionnement des électrodes dans le canal doit permettre d'imager la zone de déplétion au bord de l'électrode lorsqu'on utilise le banc de spectroscopie présenté dans le Chapitre 1.
- La PCM doit être physiquement connectée au potentiostat.

Afin de satisfaire les contraintes listées ci-dessus, nous avons choisi une technique de fabrication similaire à celle rapportée par Shyu et al. [63]. La Figure 3.9 illustre les étapes principales pour obtenir des électrodes sur un substrat en verre. Le détail des étapes à

suivre est détaillé dans le paragraphe suivant.

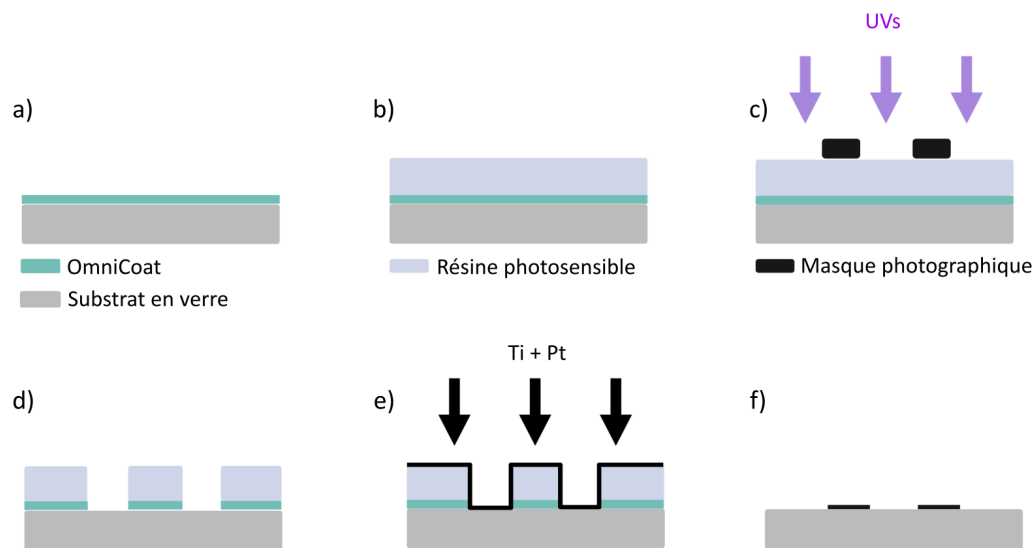


FIGURE 3.9 – Schéma des étapes à suivre pour réaliser des électrodes en platine sur un substrat en verre. a) Couche de OmniCoat. b) Couche de résine photosensible. c) Insolation. d) Développement au PGMEA. e) Dépôts de titane et de platine. f) Processus de "lift-off" permettant de retirer la résine

La substrat en verre est d'abord nettoyé à l'isopropanol puis il est soumis à un traitement plasma durant 1 min. Une fois le substrat propre, Figure 3.9 a), une couche de solution OmniCoat (OmniCoat Kayaku) est déposée à la tournette à 3000 RPM pendant 30 s. Le substrat est ensuite placé sur une plaque chauffante à 200 °C pendant 1 min 30 afin d'évacuer le solvant. L'opération est répétée une seconde fois pour s'assurer qu'une épaisseur d'au moins 20 nm de solution OmniCoat est présente sur le wafer. Figure 3.9 b) la résine photosensible (SU83005 Kayaku) est déposée par spin-coating (3000 rpm durant 30 s) au dessus de la couche OmniCoat. Le wafer est ensuite placé sur une plaque chauffante à 95 °C durant 2 min 30 pour le "soft-bake". Afin d'obtenir le motif inverse des électrodes, la résine est recouverte d'un masque photographique puis exposée pendant 4 s aux UV comme illustré Figure 3.9 c). Dès que l'exposition aux UV est terminée le substrat est placé sur la plaque chauffante à 95 °C pendant 2 min pour le "post exposure bake". Figure 3.9 d), il est ensuite plongé dans une solution de PGMEA pendant environ 1 min afin de retirer la résine qui n'a pas été insolée. Les électrodes métalliques sont obtenues par pulvérisation cathodique. Cette opération a été réalisée à l'Institut de Chimie de la

Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) en collaboration avec Dominique Michau et Angeline Poulon. Figure 3.9 e), environ 60 nm de titane sont d'abord déposés pour servir de couche d'accroche. Dans un second temps, le titane est recouvert de environ 300 nm de platine pour créer les électrodes. Figure 3.9 f), l'excès de résine est enlevé en plongeant le substrat pendant ≈ 3 min dans une solution de MF-319 (MF-319 Microposit) à $\approx 50^\circ\text{C}$. C'est l'étape dite de "lift-off" durant laquelle la couche de OmniCoat est dissoute afin de retirer les excédants de résine. On obtient ainsi un substrat avec deux électrodes métalliques avec un motif tel que celui présenté Figure 3.10 .

Pour compléter la fabrication, le canal microfluidique en PDMS est fabriqué selon le même protocole que celui présenté dans le Chapitre 2 Section 2.4.1. Le timbre de PDMS est collé au substrat avec les électrodes grâce à un traitement plasma et permet d'obtenir la PCM présentée Figure 3.10. La PCM fabriquée permet d'imager le champ de

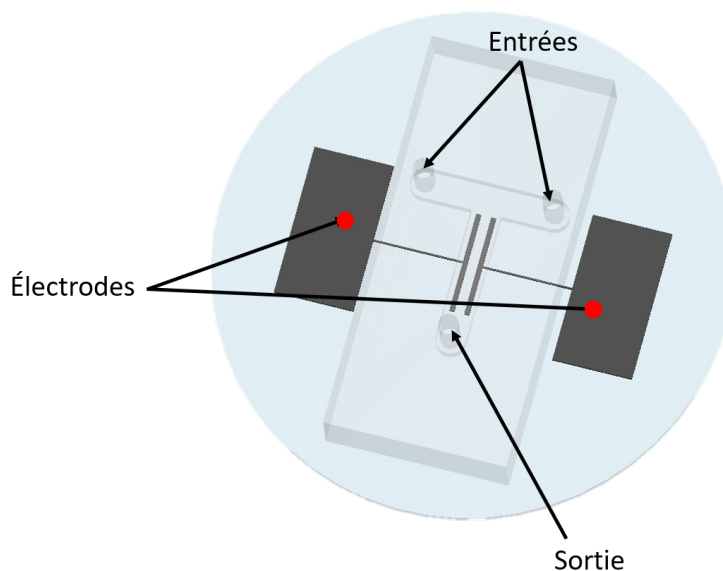
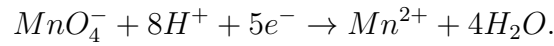


FIGURE 3.10 – Substrat en verre avec les électrodes assemblé avec un timbre de PDMS afin d'obtenir une PCM. La PCM fabriquée pour cette étude a une hauteur de canal de $25\ \mu\text{m}$.

concentration sur les bords des électrodes via transmission. Elle est ensuite intégrée sur le banc de spectroscopie visible afin d'étudier le transfert de charges et le phénomène de déplétion au niveau de la cathode.

3.4.2 Dispositif expérimental

La caractérisation du transfert de charges et de masse de la PCM est réalisée à l'aide de l'installation décrite Figure 3.11. Le montage expérimental reprend celui présenté dans le Chapitre 2 mais un potentiostat a été ajouté afin de mesurer et contrôler les performances de la PCM. On rappelle que le système de microscope inversé permet d'observer une zone d'environ 6 x 4 cm avec une résolution de $\approx 3.5 \mu\text{m}/\text{px}$. Figure 3.11 h), les débits des réactifs sont imposés à l'aide d'un pousse seringue (Cetoni Nemesys) sur une large plage de 0,5 à 100 $\mu\text{l}/\text{min}$. La PCM est contrôlée à l'aide d'un potentiostat (Biologic SP-300), Figure 3.11 i), qui mesure la tension et le courant produit. Les mesures électriques sont effectuées dans une configuration à trois électrodes. Figure 3.11 j), une électrode de référence Ag/AgCl est immergée dans un bécher rempli d'acide sulfurique à 0,5 M afin de mesurer simultanément le potentiel à l'anode et à la cathode. Les produits chimiques provenant de la sortie de la puce s'écoulent dans ce même b cher contenant l'électrode de référence afin d'assurer le contact électrique. Le banc expérimental présenté Figure 3.11 permet d'imager la variation de concentration de permanganate causée par la réaction de réduction rappelée ci-dessous :



A la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 540 \text{ nm}$), nous supposons que les ions Mn^{2+} n'absorbent pas la lumière et que la variation de concentration observée est seulement reliée aux ions MnO_4^- (qui présentent un fort pic d'absorption pour $\lambda = 540 \text{ nm}$). La loi de Beer-Lambert permet de relier la variation de concentration de permanganate ΔC   l'intensité de lumière transmise telle que :

$$\Delta C = \frac{1}{\epsilon \cdot l} \log_{10} \left(\frac{\mathcal{I}_0 + \Delta \mathcal{I}}{\mathcal{I}_0} \right). \quad (3.28)$$

avec ϵ en [$\mu\text{M}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$], l le trajet optique qui correspond dans ce cas à la hauteur du canal en [μm]. Dans le cas d'un canal microfluidique de 25 μm , $\epsilon \cdot l = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mM}^{-1}$. $\mathcal{I}_0$ est l'intensité de lumière transmise lorsque la PCM est à l'OCV et $\Delta \mathcal{I}$ est la variation d'intensité lumière transmise lorsque la PCM produit du courant. On obtient la valeur du champ de concentration en calculant la différence $C_0 - \Delta C$.

Avec ce type de montage, seul le champ de concentration à gauche et à droite de la cathode est imagé. En effet, l'électrode en platine étant opaque, nous ne pouvons pas observer par transmission les phénomènes qui se produisent au dessus de la cathode.

Dans cette section nous avons présenté le protocole de fabrication qui a été développé pour obtenir une PCM compatible avec un système de spectroscopie par transmission.

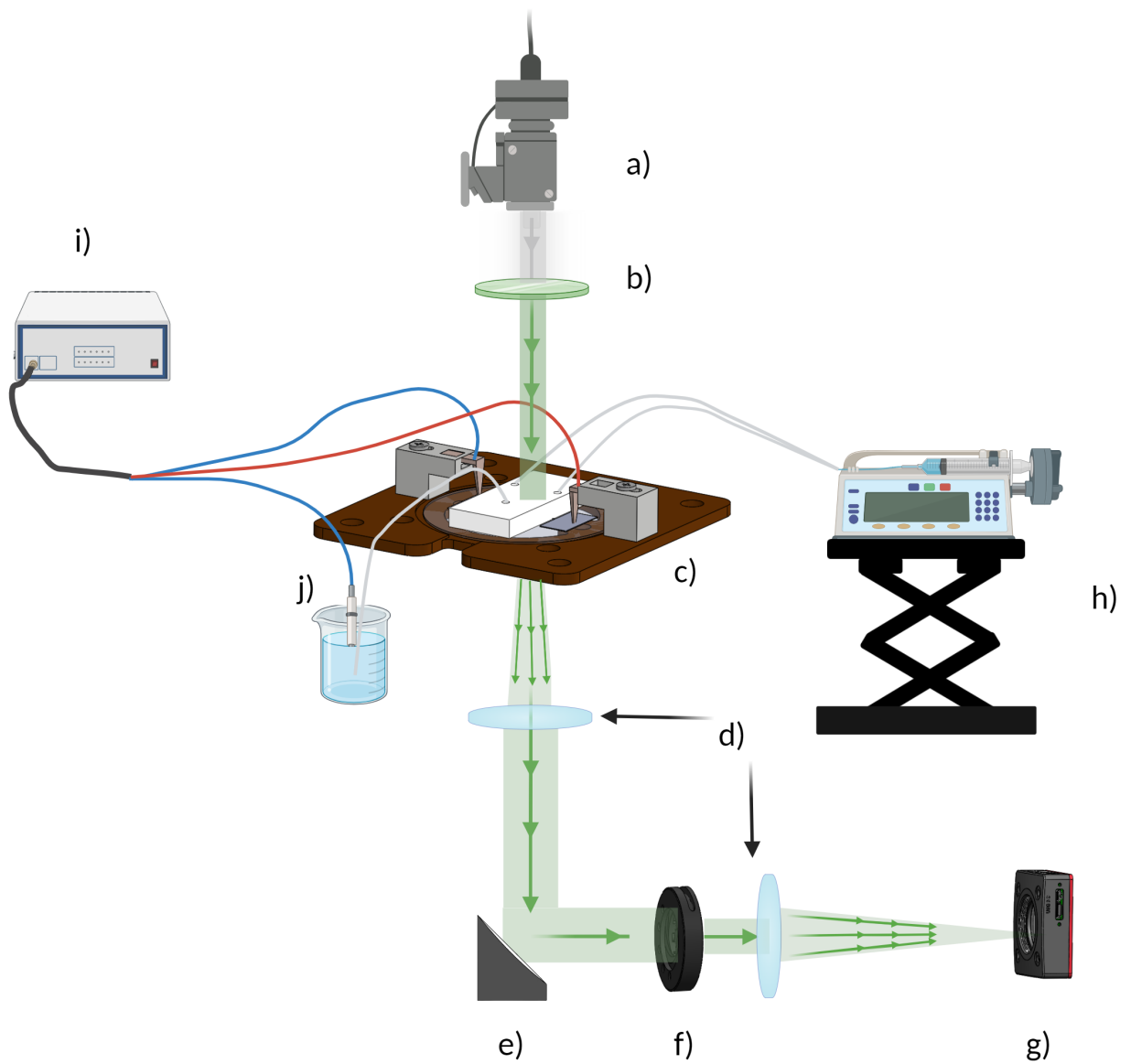


FIGURE 3.11 – Schéma du banc expérimental pour la caractérisation du transfert de charges et de masse dans une PCM en fonctionnement. a) LED blanche. b) Filtre passe-bande $\lambda = 540 \pm 5$ nm. c) Support fabriqué sur mesure pour poser la PCM. d) lentilles convergentes. e) Miroir à 90° . f) Diaphragme à iris. g) Caméra CMOS. h) Pousse seringue. i) Potentiostat. j) Électrode de référence Ag/AgCl.

Les étapes détaillées permettent de produire une PCM relativement robuste de manière répétable. Celle-ci est ensuite intégrée au banc expérimental présenté Figure 3.11 qui permet de caractériser la PCM de manière classique (courbes de polarisation) mais aussi d'imager par transmission le transfert de masse à la cathode. Ainsi, nous présenterons dans la partie suivante les performances obtenues avec la PCM fabriquée ainsi que les gradients de concentration observés le long de la cathode.

3.5 Méthodes et résultats

3.5.1 Caractérisation du transfert de charges

Les PCM développées sont d'abord étudiées avec une courbe de polarisation. Pour cela on prépare une solution anodique contenant une solution d' $HCOOH$ à 4M + une solution d' H_2SO_4 1M. Les solutions sont mélangées dans un rapport 1 :1 donnant une concentration finale de $HCOOH$ à 2M et de H_2SO_4 à 0,5 M. A la cathode, une solution aqueuse de $KMnO_4$ à 20 mM est mélangée à 1M d' H_2SO_4 en proportion 1 :1. Les concentrations finales sont alors de 10 mM de $KMnO_4$ et 0,5 M d' H_2SO_4 . Le débit est fixé à 5 μ l/min à chaque entrée. On laisse les fluides s'écouler plusieurs minutes afin d'atteindre l'écoulement permanent et surtout évacuer les bulles coincées dans le canal.

A l'aide du potentiostat, on applique un potentiel durant 5 min et on mesure le courant produit par la PCM. Des paliers de potentiel allant de l'OCV à 0,2 V sont ainsi scannés pour obtenir la courbe de polarisation présentée Figure 3.12. On précise que le courant rapporté sur la courbe de polarisation a été moyenné sur la dernière minute du palier. Sur la Figure 3.12, on indique également les potentiels à la cathode et à l'anode. La méthode à suivre pour calculer les surpotentiels est donnée en Annexe B. La courbe de polarisation obtenue dans la Figure 3.12 montre que les performances de la PCM sont plus faibles que celles rapportées dans la littérature [58] [111].

Une faible performance à l'anode est notamment observée à travers la valeur du potentiel anodique, qui augmente considérablement par rapport au potentiel de la cathode. Nous supposons que ceci est lié à l'interaction entre l'acide formique et le platine utilisé comme catalyseur à l'anode. Le CO produit lors de la réaction entraîne le phénomène d'empoisonnement qui vient dégrader les performances. Ce phénomène peut être évité en utilisant un catalyseur en palladium [112], [113], [114]. Dans cette étude, il a été choisi de garder le même catalyseur (à base de platine) à l'anode et la cathode afin de simplifier le processus de fabrication. La PCM ayant d'abord été conçue pour l'imagerie, nous n'avons pas travaillé sur l'optimisation des catalyseurs afin d'améliorer les performances. En effet, le courant produit par la cellule était suffisant pour créer la zone de déplétion au bord de la cathode. Les résultats concernant cette observation sont présentés dans la partie suivante.

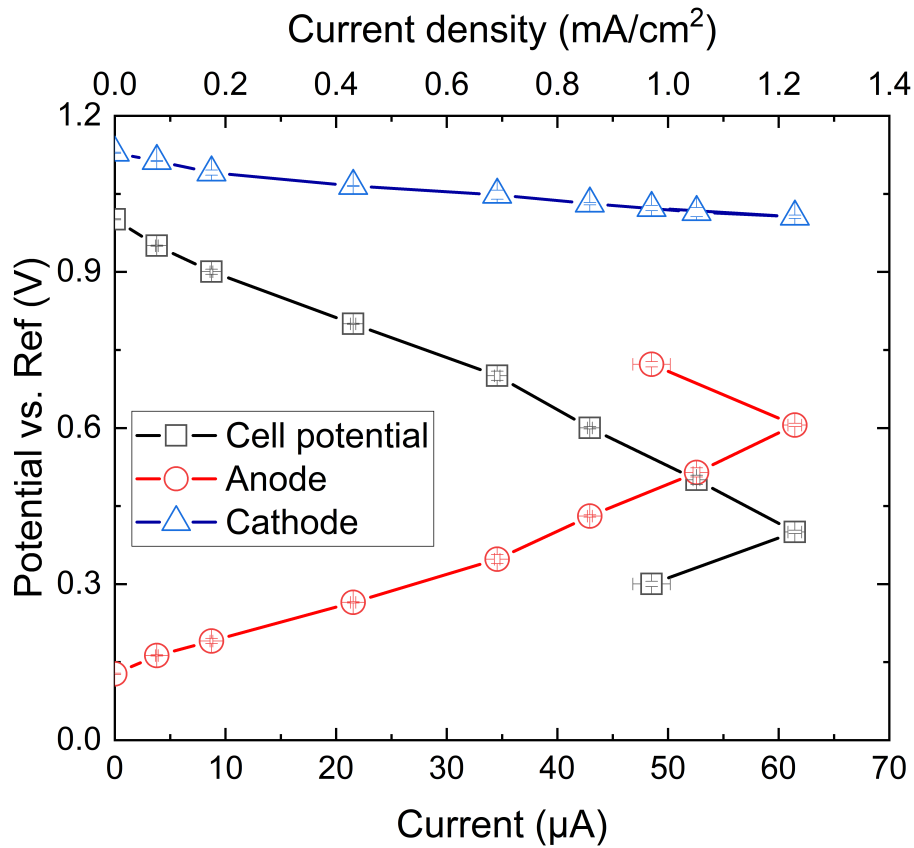


FIGURE 3.12 – Courbes de polarisation de la PCM. Chaque point correspond à la moyenne sur 1 min [4].

3.5.2 Cartographie du champ de concentration à la cathode

Pour cette étude, on utilise les mêmes solutions à l'anode et à la cathode que précédemment. A l'aide du banc expérimental décrit Figure 3.11, le champ de concentration est observé lorsque que la PCM produit un courant de 20 μA puis un courant de 40 μA . Les images sont enregistrées à une fréquence de 5 fps. Le débit à l'anode et à la cathode est fixé à 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ ce qui correspond à une vitesse moyenne de 0,44 mm/s. Avec cette vitesse d'écoulement, le temps de résidence des solutions est d'environ 24 s. Ainsi, on considère que le régime permanent est établi pour $t > 24$ s. On précise qu'une faible vitesse d'écoulement est privilégiée dans cette étude car elle permet d'augmenter la taille de la zone de déplétion. La Figure 3.13 b) présente les performances électrochimiques d'une PCM produisant 20 μA ainsi que le champ de concentration associé.

Sur la Figure 3.13 a), on peut remarquer que le potentiel à l'anode est plutôt stable contrairement à celui de la cathode qui a tendance à décroître au fil du temps. Ce comportement à la cathode est dû à la présence d'oxyde de manganèse [1], [115]. Des précipités

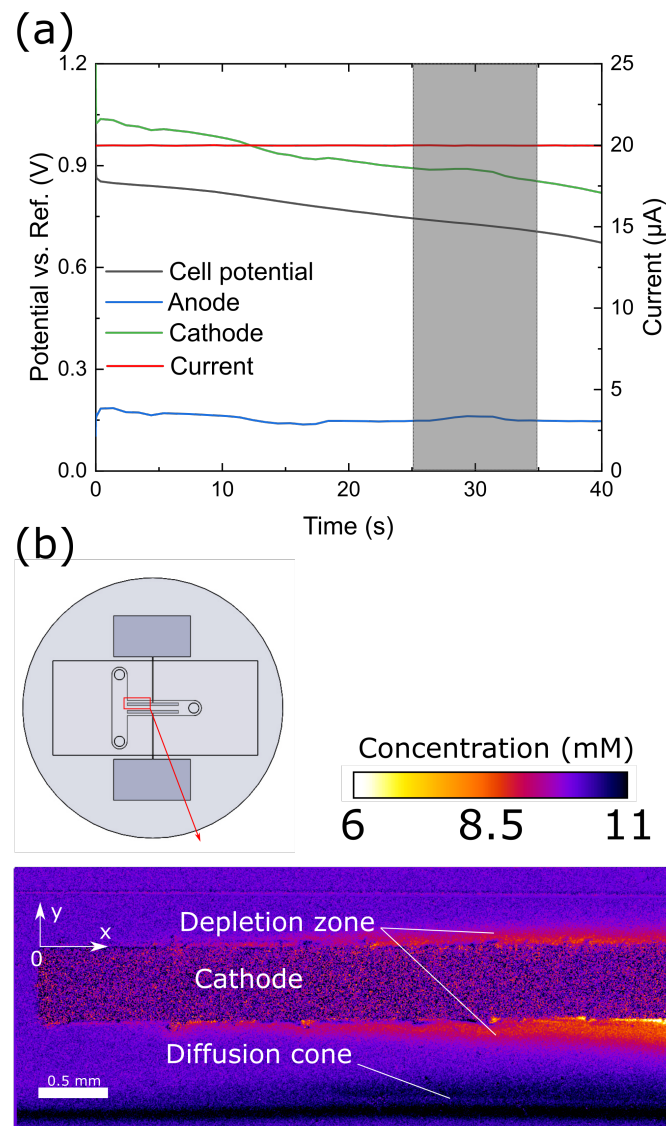


FIGURE 3.13 – a) Suivi des performances électrochimique de la PCM en fonctionnement. Le rectangle gris représente le temps durant lequel les images ont été enregistrées. b) Champs de concentration observé en régime permanent lorsque la PCM produit 20 μA . La zone imagée correspond au début de la cathode (cf rectangle rouge sur le schéma de la PCM) [4].

d'oxyde de manganèse se créent et sédimentent au dessus de l'électrode et réduisent les performances de la PCM. Des études post mortem des PCM ont été effectuées à l'ICMCB et ont montré la présence de ces particules à la surface de l'électrode. Des clichés réalisés au MEB sont donnés en Annexe C pour illustrer ce propos. A cause de ces précipités, une fois que la PCM produit du courant, les images doivent donc être rapidement enregistrées après l'établissement du régime stationnaire (i.e après 24 s). Si l'utilisateur tarde trop à acquérir les images, les particules d'oxyde de manganèse peuvent obstruer la surface de la cathode, perturber l'écoulement et par conséquent diminuer les performances.

Durant le temps de l'acquisition, l'intensité de lumière transmise va augmenter car la concentration en permanganate diminue. Lors de l'expérience à 20 μA , une variation d'intensité lumineuse de 10-15 DL sur une gamme de 900 DL (soit moins de 1,5 %) a été observée de chaque côté de l'électrode. Le bruit de counts de la caméra étant d'environ 4-5, on estime un rapport signal sur bruit (SNR) de ≈ 3 . Pour améliorer le SNR, les 50 images enregistrées sont moyennées sur 10 s et converties en champs de concentration à l'aide de l'équation 3.28.

Le champ de concentration absolu est calculé tel que $C(x, y) = C_0 - \Delta C(x, y)$ et il est présenté Figure 3.13 b). La zone de déplétion est assez étroite et ne s'étend pas au delà de 300 μm . Grâce à la résolution spatiale de la caméra, nous pouvons tout de même utiliser une centaine de lignes de pixels pour exploiter le champ de concentration observé. Sur la Figure 3.13 b), on observe deux gradients de concentration symétriques en forme de cône le long de la cathode. La même observation est faite lorsque la PCM produit un courant de 40 μA . Le lecteur trouvera la cartographie correspondant à ce courant en Annexe D. Figure 3.13 b), on remarque qu'à droite, vers la fin de la zone imagée, une variation plus forte de concentration est mesurée. Cela peut s'expliquer par une petite instabilité d'écoulement causée par une bulle à la surface de l'électrode ou une particule d'oxyde de manganèse. De plus, comme évoqué précédemment, aucun champ de concentration ne peut être imagé au dessus de la cathode car celle-ci est opaque.

Les résultats présentés dans cette section montrent que le dispositif permet de mesurer une variation maximale de 2 mM le long de la cathode. D'après les données expérimentales présentées, le bruit de mesure est estimé à $\pm 0,2$ mM. Ces résultats mettent en évidence la sensibilité de l'installation développée pour détecter de petites variations de concentration dans les PCM. Nous montrerons dans la partie suivantes comment les champs de concentration obtenus peuvent être utilisés pour l'estimation de paramètres.

3.5.3 Estimation de paramètres

Les données présentées sur la Figure 3.13 b) montrent une réaction symétrique de part et d'autre de l'électrode. Ainsi, dans la suite de l'étude, nous considérons la moyenne entre les deux zones de déplétion. Les coefficients D et k_0 sont estimés simultanément grâce aux profils de concentration et à la solution semi-analytique présentées par l'équation 3.24. Les étapes à suivre pour l'estimation des paramètres sont listés ci-dessous.

- Afin d'augmenter le SNR, les profils de concentration sont moyennés sur 50 μm selon la direction y . On obtient alors trois profils de concentration, présentés sur la Figure 3.14, qui correspondent à la moyenne entre 0-50 μm , 50-100 μm et 100-150 μm .
- Pour que le modèle corresponde aux données expérimentales, la concentration théorique doit être également intégrée sur 50 μm .
On définit alors $C'(x, k_0, D) = \int_0^{l_c=50\mu\text{m}} C_{\text{théorique}}(x, y, k_0, D)/l_c dy$. La même opération est répétée pour les profils entre 50-100 μm et 100-150 μm depuis le bord de l'électrode.
- On calcule la fonction objective $J(x, k_0, D) = \text{norm}(C(x, k_0, D) - C'(x, k_0, D))$ pour les trois profils de concentrations.
- A l'aide d'un algorithme de minimisation par la méthode des simplexes on cherche à trouver les valeurs de k_0 et D qui minimisent la fonction $J(x, k_0, D)$ [116]. Cet algorithme est disponible sur Matlab via la fonction "fminsearch" [117].
- L'erreur associée à l'estimation des paramètres est calculée avec l'expression suivante :

$$\sigma_{k_0} = \sqrt{\sigma_r^2 [S_J(k_0)^t S_J(k_0)]^{-1}} \quad (3.29)$$

$$\sigma_D = \sqrt{\sigma_r^2 [S_J(D)^t S_J(D)]^{-1}} \quad (3.30)$$

avec $\sigma_r = J(x, k_0, D)/(n - p)$ n est le nombre d'échantillons et p le nombre de paramètres que l'on souhaite estimer. $S_J(k_0)$ et $S_J(D)$ sont les matrices de sensibilité de la fonction objective aux paramètres k_0 et D .

Les valeurs de D et k_0 estimées sont reportées dans le Tableau 3.1.

20 μA		40 μA	
$D \times 10^3$ [mm^2/s]	$k_0 \times 10^3$ [mm/s]	$D \times 10^3$ [mm^2/s]	$k_0 \times 10^3$ [mm/s]
$5,5 \pm 2,5$	$0,9 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,1$

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des valeurs de k_0 et D estimées pour chaque courant. Ces valeurs ont été estimées simultanément à partir des champs de concentration expérimentaux et du modèle semi-analytique.

A 20 μA , à partir des profils présentés sur la Figure 3.14 a), la valeur de D trouvée ne

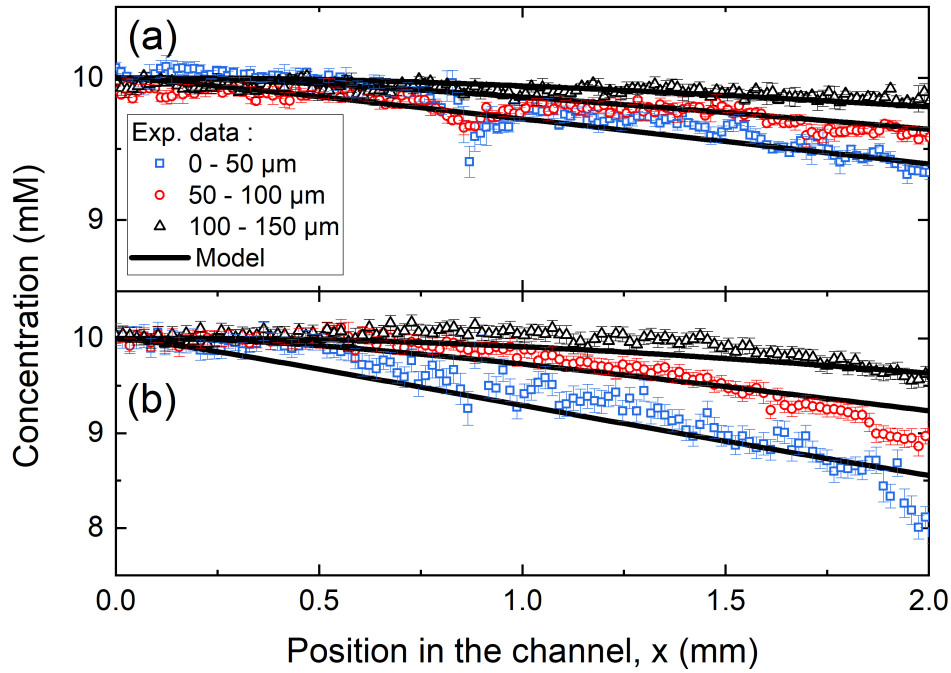


FIGURE 3.14 – Comparaison des profils de concentration expérimentaux avec les profils théoriques calculés avec l'estimation de D et k_0 . a) Les données obtenues pour un courant de $20 \mu\text{A}$ et b) les données correspondant à un courant de $40 \mu\text{A}$ [4].

correspond pas à celle mesurée dans le Chapitre 2 ni à celles trouvées dans la littérature. En effet, on s'attend plutôt à avoir $D \in [1, 5 - 2] \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. La mauvaise estimation de D s'explique par le fait que, proche des électrodes, le champ de concentration n'est pas suffisamment sensible à ce paramètre (cf Section 3.3.3 sur l'étude de la sensibilité). Plus loin dans la direction y ($y \in [100 - 150] \mu\text{m}$), la sensibilité à D augmente mais elle est quasiment similaire à celle de k_0 . Une grande valeur de D peut alors être compensée par une petite valeur de k_0 et inversement. Toutefois comme nous avons considéré trois positions simultanément dans la direction y , l'algorithme est capable de converger vers le minimum global de la fonction objective $J(x, k_0, D)$.

k_0 et D sont ensuite estimés lorsque la PCM produit un courant de $40 \mu\text{A}$. A l'aide des profils présentés Figure 3.14 b), on estime $k_0 = 2,4 \pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ et $D = 3.7 \pm 0,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. Lorsque le courant augmente, on s'attend à avoir k_0 qui augmente également. Les valeurs rapportées de k_0 suivent bien cette tendance et montrent que la méthode proposée est sensible à la caractérisation de k_0 . A $40 \mu\text{A}$, la valeur de D ne correspond toujours pas à celle attendue à cause du manque de sensibilité évoqué précédemment. Les paramètres estimés sont utilisés dans le modèle semi-analytique afin de comparer les profils théoriques et expérimentaux. On rappelle que la sensibilité du modèle à D étant faible par rapport

à celle de k_0 , c'est la valeur de k_0 qui impacte le plus la forme du profil de concentration. Sur la Figure 3.14, on remarque que le modèle reproduit bien le champ de concentration observé expérimentalement grâce à l'estimation de k_0 . Ces résultats montrent que la méthode développée peut être utilisée pour étudier les cinétiques de réaction au niveau de électrode d'une PCM. Nous discuterons de la validités des valeurs trouvés de k_0 dans la section suivante.

3.5.4 Discussion

L'étude des champs de concentration a montré que les variations en jeu sont de faibles amplitudes. En effet, à 20 μA , la plus grande variation de concentration est de 2 mM. Sachant que le bruit de mesure a été estimé à 0,2 mM il y a donc un SNR maximum de 10. Lorsqu'on étudie le profil de concentration au début de l'électrode, ces variations sont toutefois beaucoup plus faibles et le SNR se rapproche alors de 1. Afin de réduire le bruit de mesure, il a été choisi de moyenner les profils de concentration sur 50 μm dans la direction y . L'augmentation du SNR se fait au détriment d'une perte de sensibilité sur D (déjà faible proche des électrodes cf Section 3.3.3) et explique les mauvaises estimations rapportées dans le Tableau 3.1. Lorsque le signal est trop faible (SNR proche de 1), il est donc préférable d'estimer D en amont grâce à la méthode présentée Chapitre 2.

Ainsi, on considère $D = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ (valeur calculée expérimentalement dans le Chapitre 2) et on minimise la fonction objective en utilisant seulement le paramètre k_0 . La comparaison entre ces nouvelles estimations de k_0 et celles rapportées dans le Tableau 3.1 est présentée dans le Tableau 3.2. Le Tableau 3.2 montre que pour un faible courant

20 μA		40 μA	
$D \times 10^3 [\text{mm}^2/\text{s}]$	$k_0 \times 10^3 [\text{mm}/\text{s}]$	$D \times 10^3 [\text{mm}^2/\text{s}]$	$k_0 \times 10^3 [\text{mm}/\text{s}]$
5,5 $\pm$ 2,5	0,9 $\pm$ 0,1	3,7 $\pm$ 0,5	2,4 $\pm$ 0,1
1,5 $\pm$ 0,1	0,8 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 0,2

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des valeurs de k_0 estimées en fonction de la valeur de D utilisée. La valeur de D provient soit de l'estimation à partir du champ de concentration de la PCM soit de l'estimation faite dans le Chapitre 2.

de 20 μA , la valeur de D a peu d'impact sur l'estimation de k_0 . En effet, on remarque que lorsque D varie de 70%, le k_0 estimé ne varie que de 10 %. Pour un courant de 40 μA , le k_0 estimé avec $D = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ est 12,5% plus faible qu'avec la mauvaise estimation de $D = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. On montre ainsi que pour des courants plus élevés, le coefficient D a un impact sur l'estimation de k_0 . Cela suggère qu'en augmentant le courant produit

par la PCM, la sensibilité du champ de concentration à D augmente. Pour ne pas biaiser l'estimation de k_0 , il est préférable d'utiliser une valeur connue de D . Par conséquent, dans le cas d'un courant à $40\mu\text{A}$, on considère que la valeur de k_0 associée à $D = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ est plus représentative de la cinétique de réaction réelle.

Afin de vérifier que les valeurs de k_0 rapportées en bleu dans le Tableau 3.2 soient représentatives de la cinétique de réaction, une étude numérique a été menée. Les cartographies de champ de concentration obtenues sont présentées Figure 3.15. La Figure 3.15 a), montre

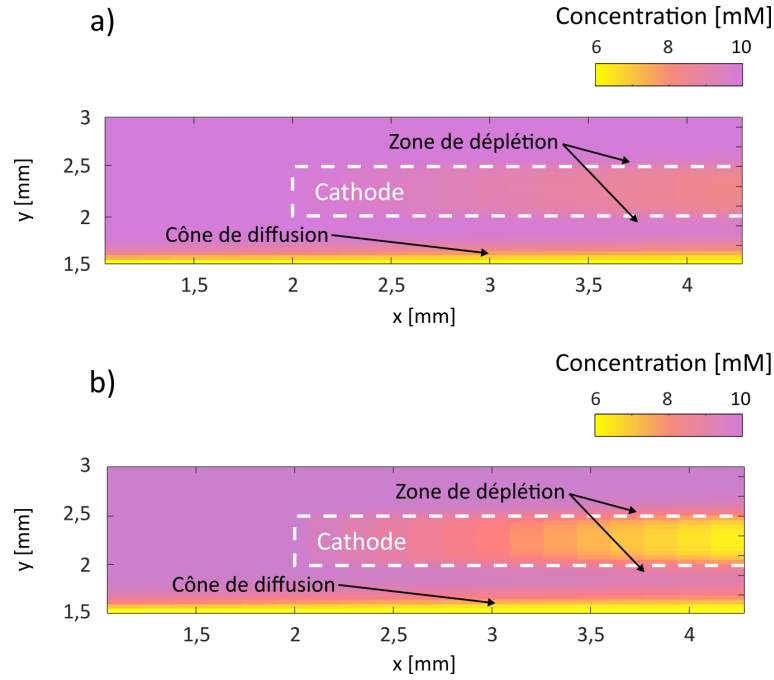


FIGURE 3.15 – a) Cartographie du champ de concentration pour $D=1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ et $k_0=0,8 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$. b) Cartographie du champ de concentration pour $D=1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ et $k_0=2,1 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$.

que le champ de concentration obtenu avec la simulation numérique est quantitativement similaire à celui présenté Figure 3.13 b). Si la valeur de k_0 est utilisée pour recalculer le courant grâce à la loi de Faraday², alors, on obtient un courant de $16,5 \mu\text{A}$ ce qui est assez proche du courant de $20 \mu\text{A}$ imposé durant l'expérience.

Si l'on considère le cas où le courant imposé à la PCM est de $40\mu\text{A}$, le k_0 estimé à $2,1 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ nous permet de retrouver un courant de $40,6\mu\text{A}$. Ce dernier résultat montre que cette méthode de caractérisation permet d'estimer précisément k_0 .

Pour cette étude, la courbe de Tafel n'a pas été utilisée car nous voulions montrer qu'il est possible de déterminer k_0 à partir du champ de concentration. Cependant, il serait intéressant d'acquérir les données nécessaires pour tracer les droites de Tafel afin

2. On estime que le courant $I=nFk_0l_e \int_0^{l_e} C(x, y = e/2)dx$ avec l_e la longueur de l'électrode

d'estimer k_0 en fonction du courant. La comparaison entre la valeur trouvée à partir des droites de Tafel et celle à partir de la caractérisation du transfert de masse permettrait d'appuyer la viabilité de la méthode présentée dans ce chapitre.

Sur la Figure 3.15, on remarque que la variation de concentration est plus importante au dessus de l'électrode. Malheureusement avec la géométrie choisie, ce champ de concentration ne peut pas être observé et on perd donc une grande partie de l'information utile. En positionnant les électrodes à la verticale dans le canal, il serait possible d'imager le champ de concentration au dessus de la surface active. Les variations de concentration observées seraient alors plus importantes, le SNR plus grand ce qui permettrait d'estimer D et k_0 simultanément.

3.6 Conclusion

Les résultats de cette section ont montré que l'estimation du taux de réaction k_0 pouvait être réalisée à partir de l'étude in-situ du champ de concentration dans une PCM en fonctionnement. Pour mettre en place cette étude, une PCM compatible avec un banc de spectroscopie a été spécialement conçue. Bien qu'elle présente des performances inférieures à celles rapportées dans la littérature, le courant produit est suffisant pour générer la zone de déplétion. Le banc expérimental développé a ensuite permis de quantifier des variation de 0,2 mM dans cette zone. Les images obtenues sont les premières rapportées dans la littérature et montrent le potentiel des techniques d'imagerie avancées pour la caractérisation in operando des PCM.

Pour étudier les champs de concentrations expérimentaux, un modèle semi-analytique de la zone de déplétion proche de l'électrode a été spécialement développé. Grâce à l'implémentation d'une méthode inverse (basée sur la minimisation) nous avons tenté d'estimer D et k_0 simultanément. Malheureusement, aux faibles courants, en raison du bruit de mesure, le signal a dû être moyenné sur 50 μm , ce qui a entraîné une perte de sensibilité sur D . L'estimation de D n'a donc pas été possible, mais il a été noté qu'à un courant plus élevé (40 μA), l'estimation de D se rapproche davantage de la valeur attendue. Ainsi, pour une étude plus fiable des paramètres D et k_0 , il est préférable de travailler à un courant élevé. Afin d'affiner l'estimation de k_0 , nous avons utilisé la valeur de D estimée dans le Chapitre 2 pour recalculer les k_0 associés aux courants imposés. A partir des nouvelles valeurs de k_0 le courant théorique est recalculé et coïncide avec celui imposé surtout dans le cas où $I=40 \mu\text{A}$. On montre ainsi qu'il est important d'estimer D en amont et que la

méthode est plus efficace pour l'estimation de k_0 aux forts courants.

Ce travail a montré la viabilité de cette plateforme pour caractériser le transfert de masse dans les PCM. Les paramètres qui peuvent être extraits sont essentiels pour alimenter et valider les modèles aussi bien numériques qu'analytiques. L'étude pourrait être améliorée en étudiant la courbe de Tafel en parallèle et en développant des PCM plus performantes. Pour la géométrie présentée, l'amélioration des performances peut se faire en limitant le phénomène d'empoisonnement à l'anode et en réduisant la formation d'oxyde de manganèse. Ces deux phénomènes causent une diminution du courant produit par la PCM et par conséquent des faibles variations de concentration difficilement discernables du bruit. Le signal doit alors être moyenné sur plusieurs pixels dans la direction y pour augmenter le SNR mais de l'information sur la diffusivité est perdue.

Il a été choisi durant la thèse de garder la même géométrie, les mêmes solutions ainsi que les mêmes catalyseurs. Le travail s'est orienté vers le développement d'une autre technique de caractérisation présentée dans le chapitre suivant permettant d'améliorer la sensibilité de notre système de mesure.

Caractérisation de la PCM en régime fréquentiel

4.1 Introduction

Nous avons montré dans l'étude précédente que la méthode de caractérisation était limitée par le faible SNR. En effet, pour un faible courant, moins de réactif est consommé et les variations de concentration dans la zone de déplétion sont donc plus faibles. En raison des concentrations trop faibles, le signal a dû être moyenné spatialement pour améliorer le SNR mais par conséquent, il n'a pas été possible d'estimer le coefficient de diffusion. Afin d'améliorer la sensibilité du banc de spectroscopie, une nouvelle technique basée sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la détection synchrone a été implémentée. L'EIS est une méthode d'investigation qui permet de caractériser le système en régime périodique. En fonction de la fréquence à laquelle le système est excité, on peut alors extraire des informations sur le transfert de charge mais aussi massique.

Dans les travaux présentés dans ce chapitre, la PCM utilisée dans le chapitre 3 est ré-utilisée pour étudier le transport de masse grâce à une étude fréquentielle. L'idée est de créer une excitation sinusoïdale de tension aux électrodes, autour d'un point de fonctionnement, à une fréquence donnée. Le champ de concentration oscillera alors à la même fréquence avec une amplitude et une phase qui dépendront de la fréquence de modulation mais également des paramètres tels que D et k_0 . Dans la littérature, la caractérisation des piles à combustible via l'EIS, montre que le transfert de masse s'étudie aux basses fréquences (< 1 Hz). C'est pourquoi nous choisissons dans cette partie d'étudier trois fréquences de modulation : 20 mHz, 40 mHz et 60 mHz.

Ainsi, ce chapitre vise à présenter la méthode d'analyse développée pour caractériser

D et k_0 en régime périodique. Dans la première partie de ce chapitre, nous rappellerons comment les PCM sont habituellement étudiées en régime fréquentiel. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présenterons un modèle basé sur la physique afin prédire le champ de concentration proche de l'électrode en régime périodique. Nous discuterons de la validité de ce modèle grâce à un modèle numérique sur COMSOL et nous étudierons sa sensibilité aux paramètres D et k_0 . La troisième partie de ce chapitre sera dédiée à la description du protocole expérimental. Enfin, dans la dernière partie, nous présenterons les résultats obtenus ainsi que la méthode utilisée pour l'estimation du paramètre k_0 .

4.2 Etat de l'art sur l'analyse fréquentielle des PCM

4.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Parmi les techniques d'analyses existantes, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est l'une des plus populaires pour étudier les piles à combustibles avec membrane échangeuse de protons (PEMFC) [118] et se développe pour l'étude des piles à combustible microfluidiques [119–122]. L'EIS est utilisée en complément de la courbe de polarisation car elle permet de caractériser individuellement les phénomènes physiques qui impactent les performances. Le principe de cette technique d'analyse repose sur l'étude de la réponse d'un système lorsqu'on lui applique une perturbation périodique. Lors de mesures par EIS, une large plage de fréquence allant du MHz au mHz est balayée, d'où le terme de spectroscopie. Comme illustré Figure 4.1 a), pour un point de fonctionnement

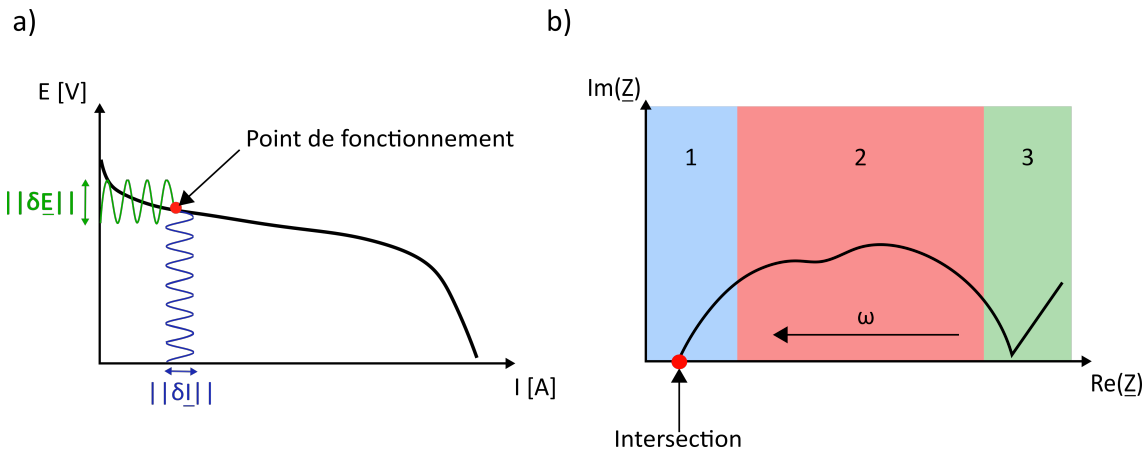


FIGURE 4.1 – a) Principe de la mesure par spectroscopie d'impédance. Une excitation périodique est appliquée autour d'un point de fonctionnement. b) Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist dans le cas d'une PEM.

donné, une excitation périodique notée $\delta E \exp(i\omega t)$ est superposée au potentiel continu

V_0 tel que :

$$\underline{E}(t) = E_0 + \delta \underline{E} \exp(i\omega t) \quad (4.1)$$

Quand l'amplitude de l'excitation $||\delta \underline{E}||$ est suffisamment faible la réponse en courant est linéaire et de la forme [123] :

$$\underline{I}(t) = I_0 + \delta \underline{I} \exp(i\omega t). \quad (4.2)$$

Connaissant l'entrée et la sortie du système, on peut alors en déduire l'impédance complexe $\underline{Z}(\omega)$ défini comme :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\delta \underline{E}}{\delta \underline{I}} \quad (4.3)$$

La partie imaginaire de l'impédance est ensuite tracée en fonction de la partie réelle afin d'obtenir le plan de Nyquist schématisé Figure 4.1 b). La large gamme de fréquence balayée permet de faire apparaître sur le plan les différents phénomènes physiques mis en jeu. Ainsi, comme illustré Figure 4.1 b), on distingue trois zones caractéristiques [13, 43, 124, 125] :

- Zone 1 : Aux hautes fréquences (1 kHz - 10 Hz), les impédances sont liées aux pertes ohmiques au niveau de l'électrode. L'intersection avec l'axe des réels est utilisée pour déterminer la résistance interne de la PCM. Celle-ci tient compte de la résistance de l'électrolyte et des résistances de contact.
- Zone 2 : Aux moyennes fréquences (≈ 10 Hz - 0,1 Hz), on peut observer une forme semi-circulaire. Cette zone est caractéristique des pertes liées au transferts de charges. La largeur du demi-cercle dépend des propriétés de l'électrode à faciliter ou non la réaction chimique. Une mauvaise électrode qui ralentit la cinétique de réaction entraîne un demi-cercle large.
- Zone 3 : Aux basses fréquences ($\approx 0,1$ Hz - 10 mHz), les impédances sont caractéristiques des pertes liées au transfert de masse et notamment au phénomène de diffusion.

L'EIS permet en une mesure d'identifier et quantifier les phénomènes qui impactent les performances d'une PCM. On peut simplement comprendre qu'aux temps courts (hautes fréquences), les transferts de charges dominent tandis qu'aux temps longs (basses fréquences) c'est la diffusion qui prédomine [123]. Cependant l'interprétation des diagrammes de Nyquist est parfois difficile car les phénomènes physiques en jeu sont souvent couplés et il est nécessaire de comprendre l'ensemble de l'environnement électrochimique [118]. Ainsi, les diagrammes de Nyquist sont généralement accompagnés d'un modèle qui utilise un circuit électrique équivalent afin de reproduire le comportement du système. Dans ce type de circuit, les phénomènes physiques sont alors assimilés à des groupes de résistances,

de condensateurs et d'inductances. Ce formalisme permet de modéliser la cinétique des réactions électrochimiques, les processus de conduction ohmique et même le transport de masse [13].

Dans ce chapitre, nous choisissons de ne pas détailler la modélisation basée sur les circuits équivalents car ce n'est pas celle qui a été utilisée pour ces travaux. En effet, le travail réalisé durant cette thèse s'est focalisé sur la modélisation physique du transport massique. Cependant, ce sujet mériterait d'être approfondi car il est peu traité dans le cas des PCM contrairement aux PEMFC où l'on compte de nombreuses recherches pour améliorer la fiabilité et la précision des mesures EIS [126] [127]. Dans la partie suivante, quelques travaux sur l'étude aux basses fréquences des PCM seront présentés.

4.2.2 Caractérisation des piles à combustibles aux basses fréquences

Dans le domaine des PEMFC, l'utilisation de l'EIS est courante et nécessaire pour identifier de manière ex-situ les phénomènes physiques qui impactent les performances. Pivac et al. discutent dans leur publication des différents phénomènes qui peuvent intervenir aux basses fréquences [128]. On peut citer des phénomènes tels que les mécanismes de dégradation du catalyseur [129] [126], les réactions secondaires [130] [131] ou encore le transport d'oxygène.

Ainsi, Maika et al. ont proposé un modèle analytique 1D qui décrit le transport d'oxygène au niveau de la cathode. Le modèle d'impédance a permis d'étudier l'impact de la convection et des conditions opératoires sur les spectres d'impédance [132]. Maranzana et al. ont par la suite complété ce modèle par un modèle 2D qui tient compte des variations sinusoïdales d'oxygène causées par l'EIS [133]. En plus de l'étude du transport d'oxygène, des paramètres liés à la cinétique des réactions peuvent être déterminés. Dans les travaux de Chevalier et al., une PEMFC en régime stoechiométrique est étudiée. En couplant un modèle physique qui dépend seulement de la stoechiométrie de l'oxygène à la cathode et les mesures EIS aux basses fréquences, il a été montré qu'il est possible de retrouver la pente de Tafel ou le courant d'échange [134].

Appliquée aux PCM, Brushett et al. utilisent l'EIS pour étudier les performances avec différents combustibles et sous différentes conditions d'acidité du milieu [43]. Bien qu'une large gamme de fréquences soit scannée (10 KHz - 30 mHz), seules les hautes fréquences sont utilisées afin de déterminer la résistance interne de la pile. De la même manière, Lee et al. utilisent l'EIS pour déterminer la résistance de contact au niveau des électrodes dans le but d'améliorer les performances de leur PCM [119]. Là encore, les hautes fréquences sont utilisées pour mesurer les résistivités des électrodes. Des travaux similaires sur l'étude

des résistances de contact ont également été rapportés par Shaegh et al. [135] et Lee et al. [99]. Parmi les études fréquentielles sur les PCM, on retrouve les travaux présentés par Niya et al. dans lesquels toute la gamme de fréquence allant de 1 KHz à 20 mHz est étudiée [125]. Leurs mesures ont permis d'estimer les valeurs des éléments du circuit équivalent utilisé pour modéliser la réponse fréquentielle de la PCM. L'étude a permis de mieux comprendre l'impact du transport de masse sur les performances. En effet, il a été montré que comme dans le cas des PEMFC, aux moyennes fréquences (10 Hz - 0,1 Hz), c'est l'interdiffusion qui impacte le plus la forme du diagramme de Nyquist. En revanche, aux basses fréquences (0,1 Hz- 10 mHz), c'est le phénomène de déplétion (impédance de canal) qui affecte les mesures.

Les travaux rapportés dans cette section montrent qu'en combinant mesures électrochimiques à basse fréquences et un modèle physique, il est possible de caractériser le phénomène de transport massique voire d'extraire des paramètres liés à la cinétique de réaction. Bien que les performances des PCM soient dirigées par le transport massique, peu d'études aux basses fréquences sont rapportées dans la littérature.

Dans ce chapitre, en se basant sur le principe de l'EIS, une excitation périodique basse fréquence sera appliquée à la PCM pour isoler le transfert de masse. La réponse du champ de concentration à cette perturbation sera enregistrée grâce au banc de spectroscopie présenté dans le Chapitre 3. Le signal enregistré sera ensuite traité dans l'espace fréquentiel afin d'extraire l'amplitude et la phase du champ de concentration à la fréquence de modulation (démodulation). Ce principe de traitement du signal a été utilisé dans d'autres travaux réalisés au laboratoire [136] et a montré son efficacité pour la détection de signaux qui, en régime permanent, ne sont pas discernables du bruit. Appliqué au cas de la PCM, cette technique permet de mesurer de très faibles variations de concentration dans la zone de déplétion. De manière plus générale, la technique proposée se rapproche de la détection synchrone.

Ainsi, ce chapitre a pour but de présenter une nouvelle technique de caractérisation qui permet d'étudier quantitativement le champ de concentration d'une PCM en régime fréquentiel. Grâce à la méthodologie mise en place, des variations de concentration beaucoup plus faibles pourront être détectées. A partir des données expérimentales (images et mesures électrochimiques), nous montrerons comment extraire des paramètres comme le taux de réaction k_0 . Pour cela, il est nécessaire de développer un modèle basé sur la physique qui décrit la réponse de la PCM en régime périodique. La partie suivante est dédiée à la présentation du modèle semi-analytique développé pour répondre à ce besoin.

4.3 Établissement d'un modèle pour l'étude fréquentielle

Dans le Chapitre 3, nous avons présenté un modèle semi-analytique qui décrit le phénomène de déplétion en régime permanent. Ce modèle a par la suite été utilisé pour implémenter une méthode inverse afin d'estimer D et k_0 . Afin de transférer cette méthodologie au cas du régime fréquentiel, il est nécessaire de modéliser la réponse du champ de concentration à une excitation périodique.

4.3.1 Présentation du modèle semi-analytique

Afin d'établir l'équation qui décrit le champ de concentration, il est dans un premier temps nécessaire de détailler la forme de la source d'excitation.

Le potentiostat permet d'appliquer une tension sinusoïdale entre les deux électrodes et donc d'exciter notre système à une fréquence précise. Lorsqu'on module la tension autour d'un point de fonctionnement, la réponse de la pile est de la forme :

$$\frac{j + \delta \underline{j} \exp(i\omega t)}{nF} = \frac{i_0}{nF} \frac{C + \delta \underline{C} \exp(i\omega t)}{C_0} \exp\left(-\frac{\eta + \delta \underline{\eta} \exp(i\omega t)}{b}\right) \quad (4.4)$$

$\delta \underline{j}$ en $[A/m^2]$ est la densité de courant complexe produit par la PCM, $\delta \underline{C}$ est la variation de concentration complexe causée par l'excitation périodique et $\delta \underline{\eta}$ est la variation de surpotentiel complexe. L'équation 4.4 peut être simplifiée en posant les hypothèses suivantes :

1. L'amplitude du surpotentiel $||\delta \underline{\eta}||$ est petite devant le surpotentiel η .
2. Dans le cas où le courant global produit est très faible ($I < 10 \mu A$), le coefficient de réaction k_0 sera également faible ($k_0 < 1 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$). Par conséquent, la variation du champ de concentration en régime permanent sera petite devant C_0 car peu de réactif sera consommé. Ainsi, le champ de concentration proche de l'électrode peut être considéré tel que $C \approx C_0$. La validité de cette hypothèse sera discutée dans la Section 4.3.2.
3. La fréquence de modulation est assez faible ($f < 100 \text{ mHz}$) pour négliger la capacité de double couche à l'interface entre l'électrode et le réactif. On considère seulement le processus faradique.

Grâce à l'hypothèse 1, un développement limité est appliqué sur le terme $\exp\left(-\frac{\eta + \delta \underline{\eta} \exp(i\omega t)}{b}\right)$. L'hypothèse 2 nous permet de remplacer le champ de concentration C par la constante

C_0 . L'Equation 4.4 devient :

$$\frac{j + \delta j \exp(i\omega t)}{nF} = \frac{i_0}{nF} \frac{C_0 + \delta C \exp(i\omega t)}{C_0} \left(\exp\left(\frac{-\eta}{b}\right) + \exp\left(\frac{-\eta}{b}\right) \frac{\delta \eta}{b} \exp(i\omega t) \right) \quad (4.5)$$

Le développement de cette expression fait apparaitre quatre termes : un premier qui correspond au **régime permanent**, deux termes qui correspondent à la **première harmonique** et un dernier terme qui correspond à la **deuxième harmonique** :

$$\begin{aligned} \frac{j + \delta j \exp(i\omega t)}{nF} = & \frac{i_0}{nF} \frac{C_0}{C_0} \exp\left(\frac{-\eta}{b}\right) + \frac{i_0}{nF} \frac{\delta C \exp(i\omega t)}{C_0} \exp\left(\frac{-\eta}{b}\right) + \frac{i_0}{nF} \frac{C_0}{C_0} \exp\left(\frac{-\eta}{b}\right) \frac{\delta \eta}{b} \exp(i\omega t) \\ & + \frac{i_0}{nF} \frac{\delta C \exp(2i\omega t)}{C_0} \exp\left(-\frac{\eta}{b}\right) \frac{\delta \eta}{b} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Dans la suite du problème on ne considère pas la deuxième harmonique car l'amplitude δC à 2ω est négligeable par rapport à celle à ω .

L'équation 4.6 peut se simplifier en introduisant le coefficient de réaction k_0 :

$$k_0 = \frac{i_0}{C_0 nF} \exp\left(\frac{-\eta}{b}\right). \quad (4.7)$$

L'équation 4.6 devient alors :

$$\frac{j + \delta j \exp(i\omega t)}{nF} = k_0 \left(C_0 + \delta C \exp(i\omega t) + C_0 \frac{\delta \eta \exp(i\omega t)}{b} \right) \quad (4.8)$$

Par identification, on retrouve le régime permanent :

$$\frac{j}{nF} = k_0 C_0 \quad (4.9)$$

et le régime périodique :

$$\frac{\delta j \exp(i\omega t)}{nF} = k_0 (\delta C \exp(i\omega t) + C_0 \frac{\delta \eta \exp(i\omega t)}{b}) \quad (4.10)$$

Dans la suite de cette section nous montrerons comment déterminer le champ de concentration dans le microcanal tel que celui représenté sur la Figure 4.2.

A la cathode, le champ de concentration est identique à gauche et à droite de l'électrode. Grâce à cette condition de symétrie, seul un coté de l'électrode est modélisé. Par la suite, on définit 2 domaines. Un domaine 1 qui correspond à la surface de l'électrode et un domaine 2 associé au canal microfluidique seul.

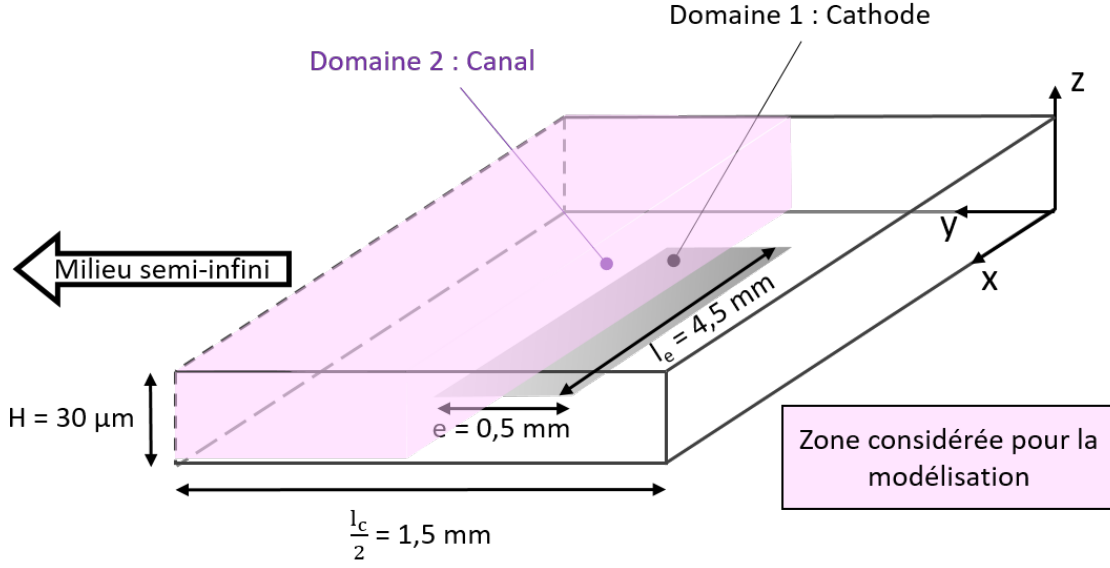


FIGURE 4.2 – Schéma du problème 3D considéré pour résoudre le champs de concentration dans la PCM.

Dans le domaine 1, l'équation générale qui décrit le champ de concentration est :

$$\frac{\partial \underline{C}_1}{\partial t} + \vec{v} \nabla(\underline{C}_1) = \nabla \cdot (D \nabla \underline{C}_1) - P \quad (4.11)$$

Dans le cas où l'on considère la modulation autour du champ de concentration C_0 (cf. Hypothèse 2), le champ de concentration modulé s'écrit :

$$\underline{C}_1 = C_0 + \delta \underline{C}_1 \exp(i\omega t). \quad (4.12)$$

Le terme de perte P correspond au courant produit par la PCM (voir Equation 4.10) et s'écrit :

$$P = \frac{j + \delta j \exp(i\omega t)}{nF} \quad (4.13)$$

Par combinaison des équations 4.11, 4.12 et 4.13 et soustraction du régime permanent, l'équation qui décrit le champ de concentration en régime périodique est :

$$i\omega \delta \underline{C}_1 + \vec{v} \nabla(\delta \underline{C}_1) = D (\nabla^2 \delta \underline{C}_1) - k_0 (\delta \underline{C}_1 + C_0 \frac{\delta \eta}{b}) \quad (4.14)$$

Dans le domaine 2 que l'on considère semi-infini, l'équation générale s'écrit :

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \vec{v} \nabla(C_2) = \nabla \cdot (D \vec{\nabla} C_2), \quad (4.15)$$

avec $\underline{C}_2$ tel que :

$$\underline{C}_2 = C_0 + \delta \underline{C}_2 \exp(i\omega t). \quad (4.16)$$

De la même manière que dans le domaine 1, par combinaison des Equations 4.15 et 4.16 puis soustraction du régime permanent on obtient :

$$i\omega \delta \underline{C}_2 + \vec{v} \nabla (\delta \underline{C}_2) = D (\nabla^2 \delta \underline{C}_2) \quad (4.17)$$

Comme démontré dans le Chapitre 3, le problème 3D peut être ramené à un problème 2D (on rappelle que le rapport d'aspect $\gamma > 100$). Dans ce cas, le terme de perte P à considérer est de la forme :

$$P = \frac{k_0}{H} \delta \underline{C}_1 + C_1 \frac{\delta \eta}{b}$$

Le nombre de Peclet $P_e \gg 1$ nous permet de négliger la diffusion suivant x ($\frac{\partial^2 \delta \underline{C}_1}{\partial x^2} \approx 0$) et l'advection suivant y ($\frac{\partial \delta \underline{C}_1}{\partial y} \approx 0$). On considère également une vitesse moyenne $v_{moy} = Q_v / H l_c$. La Figure 4.3 illustre le problème à résoudre.

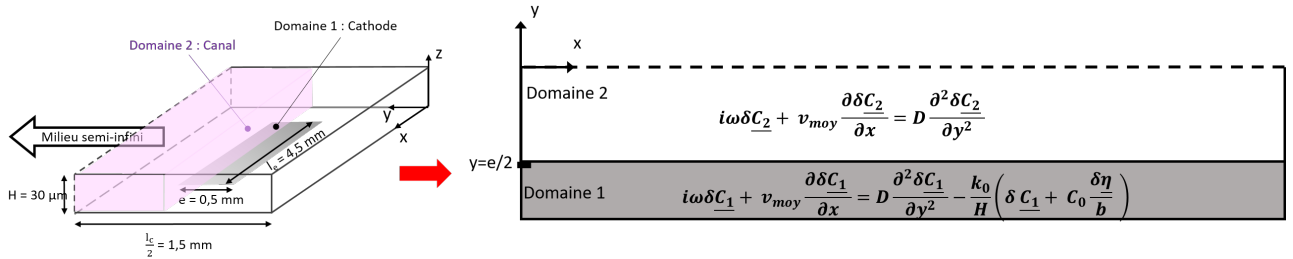


FIGURE 4.3 – Schéma du problème 2D.

Dans le domaine 1, le problème d'advection-diffusion-réaction en fréquentiel dans le plan x - y s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} i\omega \delta \underline{C}_1 + v_{moy} \frac{\partial \delta \underline{C}_1}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \delta \underline{C}_1}{\partial y^2} - \frac{k_0}{H} \left(\delta \underline{C}_1 + C_0 \frac{\delta \eta}{b} \right) \\ \delta \underline{C}_1(x=0, y, \omega) = 0, \\ \frac{\partial \delta \underline{C}_1}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0, \\ \frac{\partial \delta \underline{C}_1}{\partial y} \Big|_{y=e/2} = \frac{\partial \delta \underline{C}_2}{\partial y} \Big|_{y=e/2} \end{array} \right. \quad (4.18)$$

Dans le domaine 2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \delta \underline{C}_2}{\partial t} + v_{moy} \frac{\partial \delta \underline{C}_2}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \delta \underline{C}_2}{\partial y^2} \\ \delta \underline{C}_2(x=0, y, \omega) = 0 \\ \delta \underline{C}_2(x, y \rightarrow \infty, \omega) = 0 \\ \delta \underline{C}_2(x, y = e/2, \omega) = \delta \underline{C}_1(x, y = e/2, \omega) \end{array} \right. \quad (4.19)$$

Afin de déterminer une solution semi-analytique, le problème doit être considéré dans l'espace de Laplace. On applique la Transformée de Laplace suivante :

$$\bar{\underline{C}}(p, y, \omega) = \int_0^\infty \delta \underline{C}(x, y, \omega) \exp(-px) dx, \quad (4.20)$$

avec p le paramètre de Laplace. Le système d'équations dans le domaine 1 devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{i\omega}{D} \delta \bar{\underline{C}}_1 + \frac{v_{moy} p}{D} \delta \bar{\underline{C}}_1 = \frac{d^2 \delta \bar{\underline{C}}_1}{dy^2} - \frac{k_0}{HD} \left(\delta \bar{\underline{C}}_1 + C_0 \frac{\delta \eta}{b p} \right) \\ \frac{d \delta \bar{\underline{C}}_1}{dy} \Big|_{y=0} = 0 \\ \frac{d \delta \bar{\underline{C}}_1}{dy} \Big|_{y=e/2} = \frac{d \delta \bar{\underline{C}}_2}{dy} \Big|_{y=e/2} \end{array} \right. \quad (4.21)$$

Dans le domaine 2, le système d'équations est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{i\omega}{D} \delta \bar{\underline{C}}_2 + \frac{v_{moy} p}{D} \delta \bar{\underline{C}}_2 = \frac{d^2 \delta \bar{\underline{C}}_2}{dy^2} \\ \delta \bar{\underline{C}}_2(p, y \rightarrow \infty, \omega) = 0 \\ \frac{d \delta \bar{\underline{C}}_2}{dy} \Big|_{y=e/2} = \frac{d \delta \bar{\underline{C}}_1}{dy} \Big|_{y=e/2} \end{array} \right. \quad (4.22)$$

Dans le domaine 1, la solution de l'équation est de la forme :

$$\delta \bar{\underline{C}}_1(p, y, i\omega) = A \cosh(\alpha_1 y) + B \sinh(\alpha_1 y) + \frac{k_0 C_0 \delta \eta}{b H D p \alpha_1^2} \quad (4.23)$$

avec $\alpha_1 = \sqrt{\frac{i\omega + v_{moy} p + k_0/H}{D}}$. La condition initiale $\frac{d \delta \bar{\underline{C}}_1}{dy} \Big|_{y=0} = 0$ donne $B=0$.

Dans le domaine 2, la solution est de type :

$$\delta \bar{\underline{C}}_2(p, y, i\omega) = E \exp(-\alpha_2 y) + F \exp(+\alpha_2 y) \quad (4.24)$$

avec $\alpha_2 = \sqrt{\frac{i\omega + v_{moy}P}{D}}$. La condition $\delta\bar{C}_2(p, y \rightarrow \infty, \omega) = 0$ donne $F=0$.

Afin de déterminer A , on utilise la relation de conservation de flux : $\frac{d\delta\bar{C}_1}{dy}|_{y=e/2} = \frac{d\delta\bar{C}_2}{dy}|_{y=e/2}$

$$\alpha_1 A \sinh(\alpha_1 e/2) = -\alpha_2 E \exp(-\alpha_2 e/2) \quad (4.25)$$

$$E \exp(-\alpha_2 e/2) = -\frac{\alpha_1 A \sinh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2} \quad (4.26)$$

La relation de continuité en $y=e/2$, $\delta\bar{C}_2(p, y = e/2, \omega) = \delta\bar{C}_1(p, y = e/2, \omega)$, donne :

$$A \cosh(\alpha_1 e/2) + \frac{k_0 C_0 \delta\eta}{bHDp\alpha_1^2} = -\frac{\alpha_1 A \sinh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2} \quad (4.27)$$

$$A = -\frac{k_0 C_0 \delta\eta}{bHDp\alpha_1^2 \cosh(\alpha_1 e/2)} \frac{1}{\left(1 + \frac{\alpha_1 \tanh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2}\right)} \quad (4.28)$$

En remplaçant A dans l'équation 4.26, on peut alors déterminer E :

$$E \exp(-\alpha_2 e/2) = -\alpha_1 \frac{k_0 C_0 \delta\eta}{bH_p D \alpha_1^2 \alpha_2 \cosh(\alpha_1 e/2)} \frac{\sinh(\alpha_1 e/2)}{\left(1 + \frac{\alpha_1 \tanh(\alpha_1 e/2)}{\alpha_2}\right)} \quad (4.29)$$

$$E = -\frac{k_0 C_0 \delta\eta \tanh(\alpha_1 e/2)}{bHDp} \frac{\exp(\alpha_2 e/2)}{(\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \tanh(\alpha_1 e/2))} \quad (4.30)$$

On obtient ainsi l'expression du champ de concentration à l'interface de l'électrode ($y=e/2$) pour toutes les positions x . Le champ de concentration $\delta\bar{C}(p, y, i\omega)$ dans le reste du canal microfluidique s'obtient en appliquant le produit de convolution entre la concentration au bord de l'électrode et la réponse impulsionnelle de la diffusivité [137]. On rappelle que la réponse impulsionnelle de la diffusivité dans l'espace de Laplace est de la forme $\exp(-\alpha_2 y)$. Ainsi, la solution du problème dans l'espace transformé s'écrit sous la forme :

$$\delta\bar{C}(p, y, i\omega) = -C_0 \frac{k_0 \delta\eta}{bHDp} \frac{\tanh(\alpha_1 e/2) \exp(\alpha_2 e/2)}{\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \tanh(\alpha_1 e/2)} \exp(-\alpha_2 y) \quad (4.31)$$

On rappelle que $\alpha_1 = \sqrt{\frac{i\omega + v_{moy}P + k_0/H}{D}}$ et $\alpha_2 = \sqrt{\frac{i\omega + v_{moy}P}{D}}$.

L'équation 4.31 permet donc de déterminer le champ de concentration complexe 2D $\delta\bar{C}$, en effectuant une transformée de Laplace inverse numérique. Dans le Chapitre 3, la transformée de Laplace inverse est effectuée en utilisant la méthode de Gaver-Stehfest. Or, dans le cas d'un régime périodique ce type de transformée n'est pas recommandé et

on préférera utiliser une transformée inverse basée sur la méthode de Mellin-Fourier [110]. Plus de détails concernant la méthode à utiliser pour la transformée inverse de Laplace sont donnés en Annexe E.

4.3.2 Vérification des hypothèses du modèle semi-analytique

Le modèle COMSOL est tout d'abord utilisé pour vérifier l'hypothèse suivante : si le courant produit est faible (i.e. un coefficient de réaction k_0 petit), le champ de concentration δC peut être calculé en considérant un champ de concentration égale à C_0 dans tout le canal. Cette hypothèse permet de simplifier la résolution du problème car dans le cas réaliste, il faut prendre en compte le champ de concentration C calculé en régime permanent. Les chapitres 2 et 3 ont permis de vérifier l'hypothèse d'un champ de concentration 2D dans la PCM. Nous avons également montré que de par la géométrie de la puce, on peut considérer une vitesse d'écoulement moyenne dans la cellule. Ainsi pour cette étude, afin de diminuer le temps de calcul sur COMSOL, on considère directement un phénomène 2D illustré Figure 4.4.

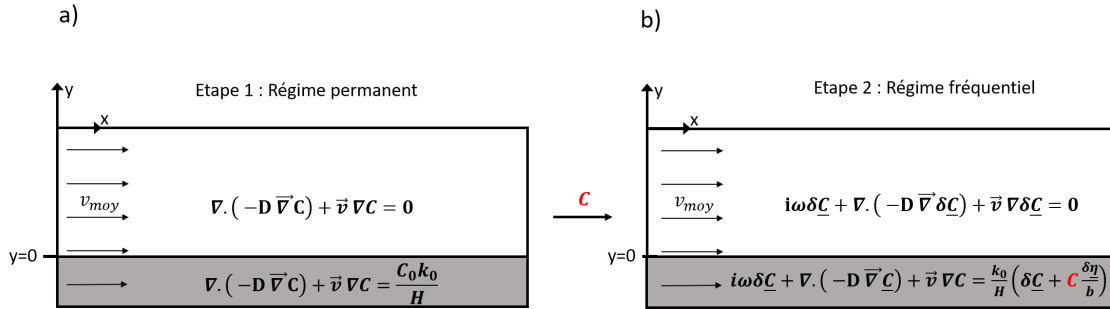


FIGURE 4.4 – Schéma du problème à résoudre sur COMSOL. a) Système d'équations considéré pour obtenir le champ de concentration 2D dans le cas du régime permanent. b) A partir du champ de concentration en régime permanent, l'amplitude de modulation δC est déterminée pour une pulsation ω .

Dans un premier temps, on détermine le champ de concentration C en régime permanent. Les équations utilisées sont présentées sur la Figure 4.4 a). Une fois le champ de concentration en régime permanent établi, on applique une excitation périodique au niveau de l'électrode. Le champ de concentration δC est alors déterminé en résolvant le problème illustré Figure 4.4 b). Au niveau de l'électrode le terme source $\frac{k_0}{H} \left(\delta C + C \frac{\delta \eta}{b} \right)$ utilise le champ de concentration C calculé dans le cas du régime permanent. Les résultats de cette étude sont présentés Figure 4.5.

Pour un coefficient de réaction faible, $k_0 = 1 \times 10^{-4}$ mm/s, on remarque que l'amplitude $||\delta C||$ est la même que l'on considère le champ de concentration C ou la concentration

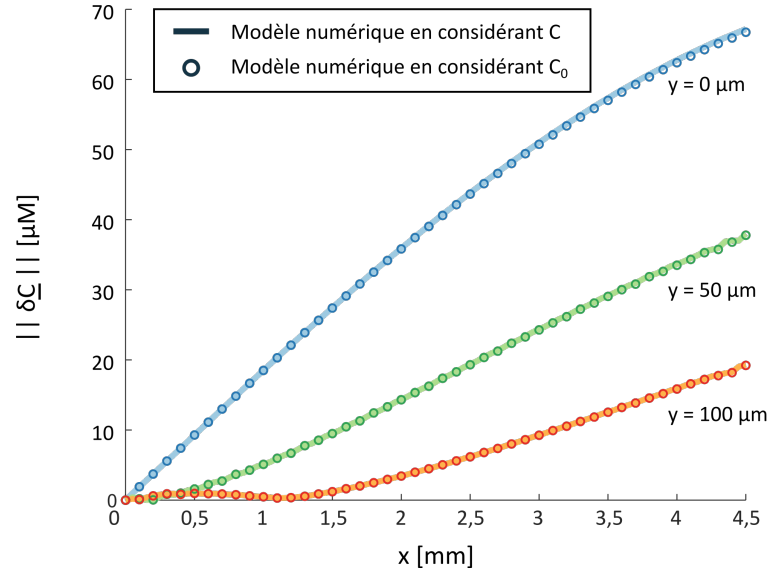


FIGURE 4.5 – Comparaison des amplitudes de modulation obtenues en considérant le champ de concentration en régime permanent ou C_0 . Les profils sont tracés pour trois positions y avec $y=0$, la position correspondant à l'interface entre l'électrode et le canal. Les valeurs des paramètres utilisés pour cette étude sont : $k_0=1 \times 10^{-4}$ mm/s, $D=1,5 \times 10^{-3}$ mm²/s, $C_0=10$ mM, $v_{moy}=0.740$ mm/s et $f=60$ mHz .

C_0 . On rappelle que cette hypothèse n'est vraie que pour des valeurs de k_0 faibles mais qu'elle permet de simplifier l'écriture de la solution semi-analytique.

Sachant cette hypothèse juste, nous souhaitons maintenant vérifier la solution semi-analytique présentée Equation 4.31. Pour cela, les résultats obtenus avec le modèle COMSOL et le modèle semi-analytique sont comparés en considérant :

- $k_0=1 \times 10^{-4}$ mm/s
- $D=1,5 \times 10^{-3}$ mm²/s
- $C_0=10$ mM
- $v_{moy}=0.740$ mm/s
- $f=60$ mHz

Les résultats de l'étude sont donnés Figure 4.6. Figure 4.6 a), on remarque que les valeurs de modules obtenus avec le modèle sont identiques à celle de COMSOL. Figure 4.6 b), on observe un retard de phase φ dû aux phénomènes de diffusion-advection à mesure que l'on s'éloigne du canal. Le modèle COMSOL présente des sauts de phase au début de l'électrode qu'on suppose liés à des erreurs numériques. En effet, ces sauts de phase ne sont pas observés aux mêmes positions x avec le modèle analytique. Les sauts de phase numériques avec le modèle analytique apparaissent plutôt pour $x \in [0-0,5]$ mm lorsqu'on se situe loin de l'électrode. En dépit des sauts de phase numériques, le déphasage décrit

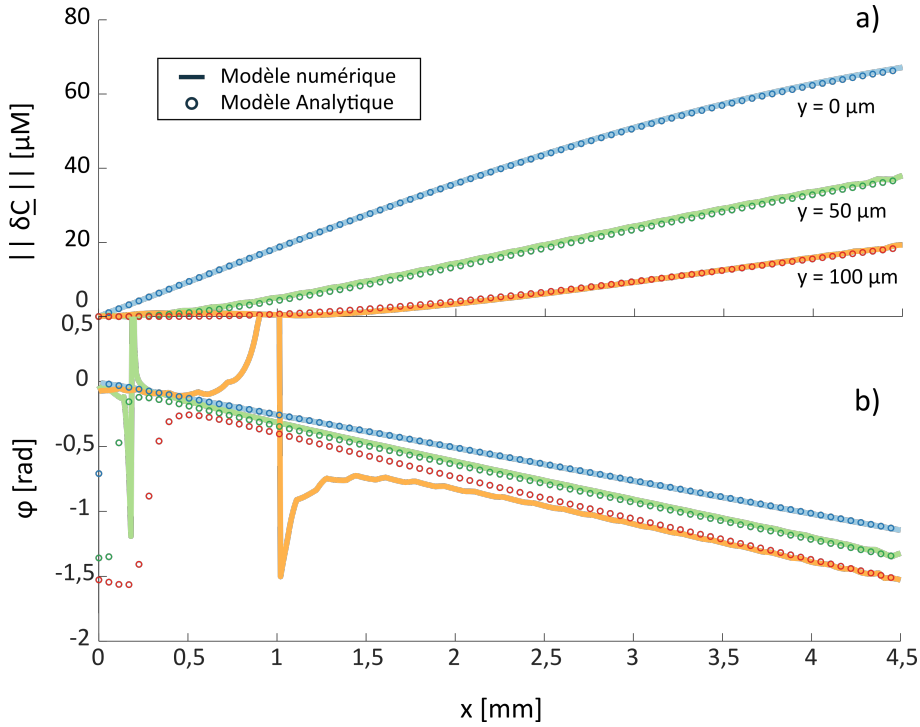


FIGURE 4.6 – a) Comparaison des résultats pour le problème résolu en considérant le champ de concentration en régime permanent ou la concentration initiale. Les profils sont tracés pour trois positions y avec $y=0$ la position de référence qui correspond à l'interface entre l'électrode et le canal. b) La phase obtenue avec le modèle numérique est comparée avec la phase calculée avec le modèle semi-analytique

par les deux modèles est identique sur la majeure partie de la longueur du canal (i.e $x \in [2 - 4,5] \text{ mm}$).

Les résultats obtenus lors de la comparaison entre le modèle numérique et le modèle semi-analytique nous permettent de valider le modèle proposé. De plus, la Figure 4.7 nous permet d'appréhender le type de cartographie de phase et de module que nous pouvons obtenir expérimentalement.

Sur la Figure 4.7, on peut observer une zone de déplétion à partir du bord de l'électrode dans le cas du module et de la phase. Ce comportement est causé par le phénomène de diffusion-advection qui a lieu dans le canal. On rappelle que ce phénomène de déplétion a aussi été observé dans le cas du régime permanent et nous a permis d'identifier le coefficient de réaction. On peut alors envisager, de la même manière, d'utiliser les champs du module et de la phase pour déterminer k_0 et D . Afin d'étudier l'influence des paramètres k_0 et D sur le module et la phase de notre modèle, une étude de sensibilité est menée et est présentée dans la partie suivante.

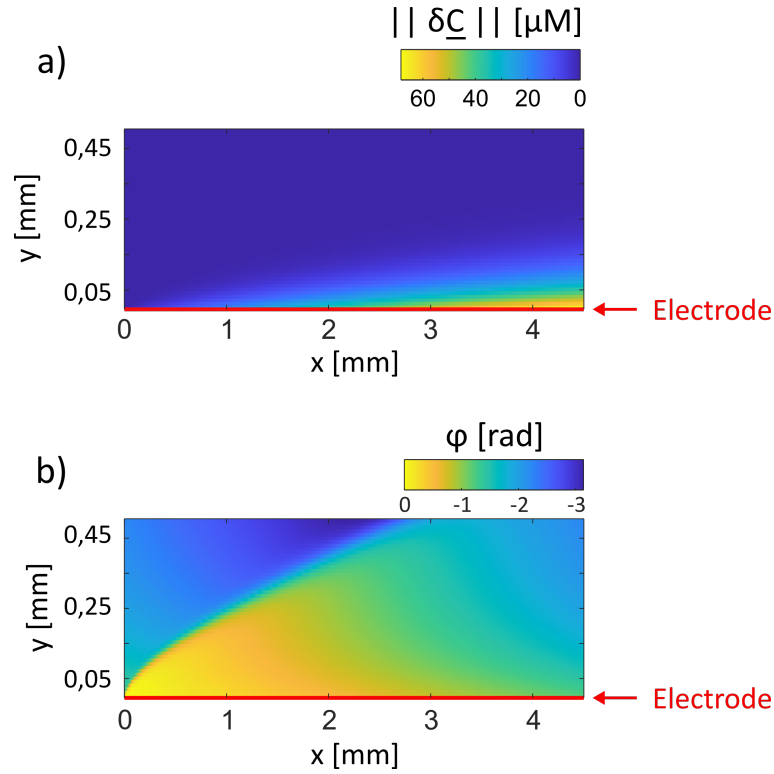


FIGURE 4.7 – a) Cartographie du module b) Cartographie de la phase. Le bord de l'électrode est représenté par la ligne rouge. Les valeurs des paramètres utilisés pour le modèles sont $v_{moy}=0.74$ mm/s, $D=1,5 \times 10^{-3}$, $f = 60$ mHz et $k_0=1 \times 10^{-4}$ mm/s

4.3.3 Etude de sensibilité

De la même manière que dans le Chapitre 3 Section 3.3.3, la sensibilité de notre modèle aux paramètres k_0 et D est étudiée. A partir de la solution semi-analytique présentée par l'équation 4.31, nous souhaitons estimer la sensibilité du modèle au coefficient de diffusion D et au taux de réaction k_0 . Nous utiliserons pour l'étude de la sensibilité une vitesse moyenne d'écoulement $v_{moy}=0,74$ mm/s (ce qui équivaut à un débit total de 4 $\mu l/min$).

L'étude de sensibilité est menée en appliquant une variation de 10 % au paramètre $k_0 = 1 \times 10^{-4}$ mm/s puis au paramètre $D = 1,5 \times 10^{-3}$ mm²/s. Sachant que la zone spatiale contenant l'information sur la variation du champ de concentration est située à proximité de l'électrode, il n'est pas nécessaire de mener une étude dans tout le canal. Dans le cas que nous étudions, le coefficient de réaction est très faible ($k_0 \approx 1 \times 10^{-4}$ mm/s), les variations du champ de concentration sont donc très localisées sur les quelques dizaines de micromètres proches de l'électrode. Ainsi, les sensibilités normalisées présentées Figure 4.8 sont intégrées en considérant une largeur moyenne de 20 μm dans la direction y.

La Figure 4.8 a) montre que le coefficient k_0 est le paramètre qui a le plus d'influence sur la sensibilité du module $S(||\delta C||)$. On remarque également que la sensibilité à ce paramètre

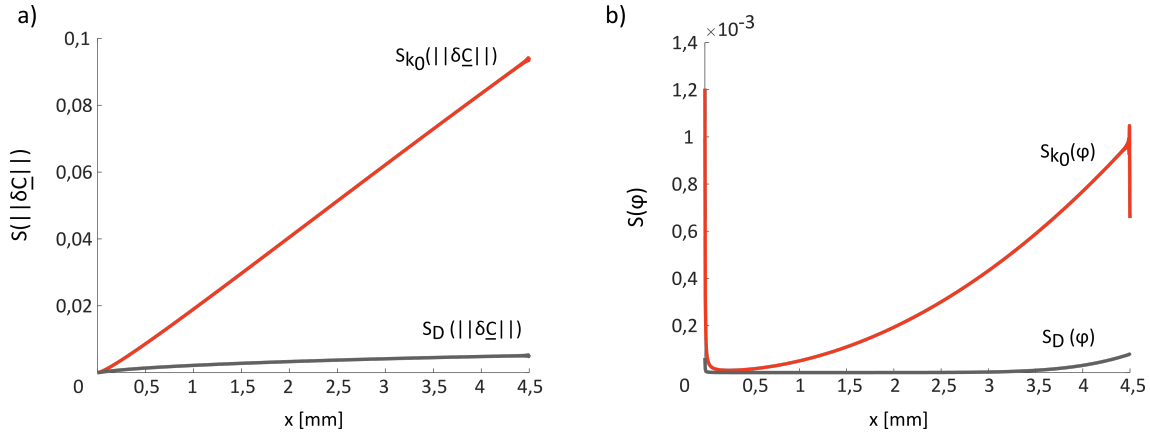


FIGURE 4.8 – a) Sensibilités normalisées du module aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal. b) Sensibilités normalisées de la phase aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal. La sensibilité normalisée a été calculée en considérant la sensibilité moyenne sur 20 μm depuis le bord de l'électrode.

augmente à mesure que l'on s'éloigne du début de l'électrode $x > 1.5$ mm. A l'inverse, on remarque que le coefficient de diffusion a une plus faible influence sur $S(|\delta C|)$. Ainsi, les courbes de sensibilités indiquent que le module est la composante du signal à exploiter pour estimer le taux de réaction k_0 .

Sur la Figure 4.8 b), on s'intéresse à la sensibilité de la phase. On remarque que c'est le coefficient k_0 qui impacte le plus la sortie du modèle. La sensibilité de la phase à k_0 reste cependant très faible comparée à celle du module. Ainsi, on préférera utiliser le module pour étudier k_0 . Concernant le coefficient D , nous avons pu constater qu'il impactait peu le module et la phase avec les paramètres utilisés ($v_{\text{moy}} = 0.74$ mm/s, $D = 1.5 \times 10^{-3}$ mm²/s, $f = 20$ mHz et $k_0 = 1 \times 10^{-4}$ mm/s). Une solution envisagée pour augmenter la sensibilité de la phase à D , est de diminuer la vitesse d'écoulement dans le canal. La Figure 4.9 présente les sensibilités du module et de la phase pour un débit total de 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ soit une vitesse moyenne $v_{\text{moy}} = 0.18$ mm/s. Les courbes de sensibilités présentées Figure 4.9 montrent qu'une vitesse moyenne d'écoulement faible augmente considérablement la sensibilité de la phase à D et du module à k_0 .

L'étude de sensibilité nous a permis d'appréhender l'impact des paramètres sur notre modèle. Nous avons montré que le module du signal pouvait être exploité pour identifier le coefficient de réaction k_0 . La phase quant à elle est plus complexe à exploiter car moins sensible au paramètre D et k_0 . Nous avons montré qu'il était envisageable d'utiliser la phase pour déterminer D mais seulement dans le cas d'un faible débit. Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus lorsque la PCM produit un courant modulé. A partir des cartographies de phase et de modules, une méthode inverse sera implémentée pour tenter de déterminer les coefficients k_0 et D .

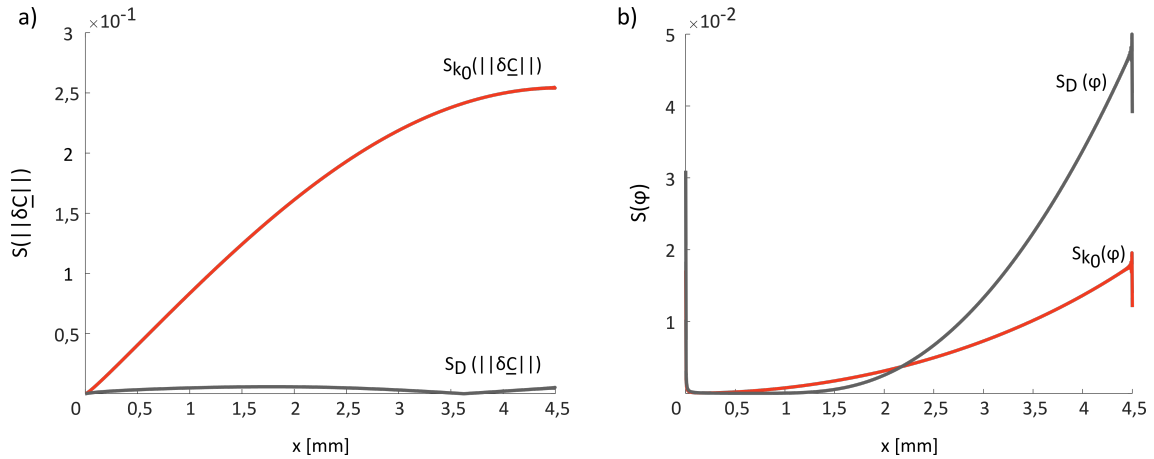


FIGURE 4.9 – a) Sensibilités normalisées du module aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal avec $v_{moy}=0,18$ mm/s. b) Sensibilités normalisées de la phase aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal avec $v_{moy}=0,18$ mm/s. La sensibilité normalisée a été calculée en considérant la sensibilité moyenne sur 20 μm depuis le bord de l'électrode.

4.4 Protocole expérimental

4.4.1 Mesures 3 électrodes en régime modulé

Pour cette expérience, on utilise une PCM avec un canal de hauteur $H=30\mu\text{m}$ et on prépare les mêmes solutions que pour celles utilisées dans le cas du régime permanent. Une solution S1 contenant 20 mM de KMnO_4 + 1 M de H_2SO_4 est injectée à la cathode. Une solution S2 contenant 4 M HCOOH + 1 M de H_2SO_4 est injectée à l'anode. Le débit total est fixé à 4 $\mu\text{l}/\text{min}$ soit $v_{moy}=0,74$ mm/s. La configuration trois électrodes est mise en place pour mesurer les surtensions à l'anode et à la cathode. Afin d'établir le régime co-laminaire, on laisse les solutions s'écouler pendant plusieurs minutes (≈ 10 min). Une fois toutes les bulles évacuées et le régime co-laminaire établi, un potentiel sinusoïdal autour d'un point de fonctionnement est appliqué aux bornes de la cellule. On définit le point de fonctionnement à 0,8 V, l'amplitude de modulation est de 0.1 V et trois fréquences de modulation seront étudiées : 20 mHz, 40 mHz et 60 mHz.

La Figure 4.10 présente les potentiels appliqués pour différentes fréquences. Pour chaque fréquence, la réponse en courant de la pile est également enregistrée. Les amplitudes de courants sont calculées en considérant l'amplitude du signal démodulé à chaque fréquence de modulation. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 4.1.

Bien que la modulation du potentiel de la puce entraîne une réponse sinusoïdale du courant, on peut voir qu'au cours du temps le courant a tendance à légèrement diminuer. Ce

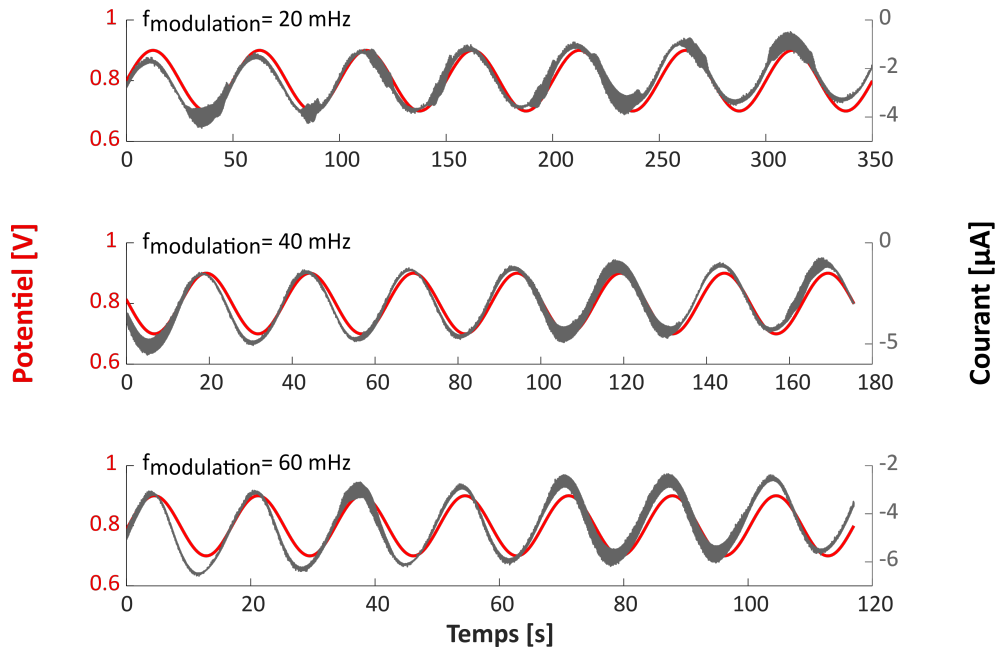


FIGURE 4.10 – Evolution du potentiel aux bornes de la PCM ainsi que le courant produit en fonction du temps. Trois fréquences de modulation sont présentées 20 mHz, 40 mHz et 60 mHz.

f [mHz]	$ \delta I $ [μA]
20	$1,205 \pm 0,001$
40	$1,719 \pm 0,001$
60	$1,534 \pm 0,002$

TABLE 4.1 – Amplitudes de modulation du courant δI pour chaque fréquence.

phénomène peut s'expliquer par la formation d'oxyde de manganèse qui vient se déposer sur l'électrode et donc diminuer la surface active de la réaction (voir Chapitre 3). Grâce à la mesure trois électrodes, les amplitudes de modulation des surpotentiels $\delta\eta$ à l'anode et à la cathode sont également mesurées. On peut ainsi vérifier que le potentiel sinusoïdal imposé à la PCM entraîne bien une oscillation du surpotentiel cathodique de faible amplitude. La Figure 4.11 présente l'évolution du surpotentiel à la cathode pour les différentes fréquences de modulation en fonction du temps.

Le surpotentiel à la cathode est compté négativement car lorsque la PCM produit du courant, le potentiel de la cathode est abaissé à une valeur inférieure à son potentiel d'équilibre (cf Annexe B). Les amplitudes de surpotentiel calculées avec la FFT sont reportées dans le Tableau 4.2. Grâce aux mesures électrochimiques, nous avons montré que la modulation du potentiel de la cellule entraînait bien une réponse sinusoïdale du courant et du surpotentiel. Nous cherchons maintenant à observer la réponse du champ de concentration à cette excitation périodique. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les

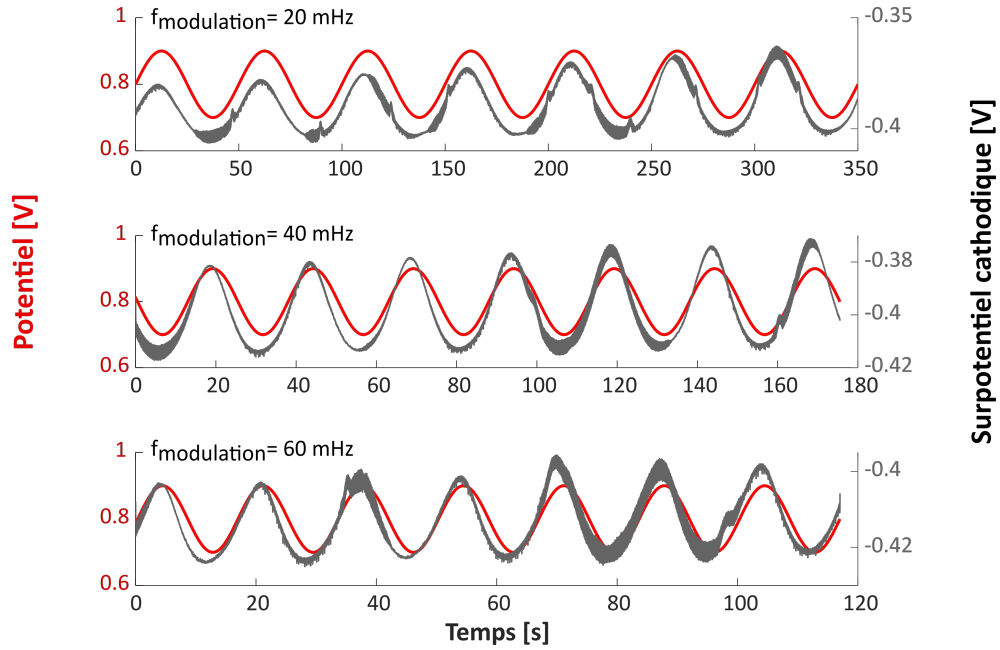


FIGURE 4.11 – Potentiel appliqué aux bornes de la puce et le surpotentiel mesuré à la cathode en fonction du temps. Trois fréquences de modulation sont présentées 20 mHz, 40 mHz et 60 mHz.

f [mHz]	$ \delta\eta \times 10^3$ [V]
20	$14,5 \pm 0,1$
40	$17,5 \pm 0,1$
60	$10,3 \pm 0,1$

TABLE 4.2 – Amplitudes de modulation du surpotentiel $\delta\eta$ pour chaque fréquence.

champs de concentration observés en régime modulé.

4.4.2 Modulation de la concentration

La modulation du potentiel d'électrode de la PCM entraine une réponse périodique du courant, du surpotentiel et de la concentration. La variation de concentration ΔC autour d'une concentration de référence C est mesurée avec la caméra et calculée grâce à la loi de Beer-Lambert telle que :

$$\Delta C = \frac{1}{\epsilon \cdot l} \log_{10} \frac{\mathcal{I}_{ref} + \Delta \mathcal{I}}{\mathcal{I}_{ref}} \quad (4.32)$$

ϵ est le coefficient d'absorption en $[\mu\text{M}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}]$, l est le trajet optique en $[\mu\text{m}]$, $\Delta \mathcal{I}$ est la variation d'intensité perçue par la caméra lors de la modulation et $\mathcal{I}_{ref}$ est le signal de référence par rapport auquel on veut mesurer la variation de signal. Lorsque que l'on

enregistre un film, la moyenne des images du film correspond au signal de référence $\mathcal{I}_{ref}$ autour duquel la variation $\Delta\mathcal{I}$ est observé. La moyenne du film, $\mathcal{I}_{ref}$, correspond alors à la concentration référence C autour de laquelle nous voulons observer ΔC . Pour l'expérience à 20 mHz et 40 mHz, la fréquence d'acquisition de la caméra est fixée à 5 images/s et 10 périodes sont enregistrées. Pour l'expérience à 60 mHz, la fréquence d'acquisition de la caméra est de 10 images/s et 15 périodes sont enregistrées. Afin de montrer l'évolution temporelle de l'amplitude de la concentration ΔC , le signal de la zone encadrée en rouge sur la Figure 4.12 a) est représenté Figure 4.12 b).

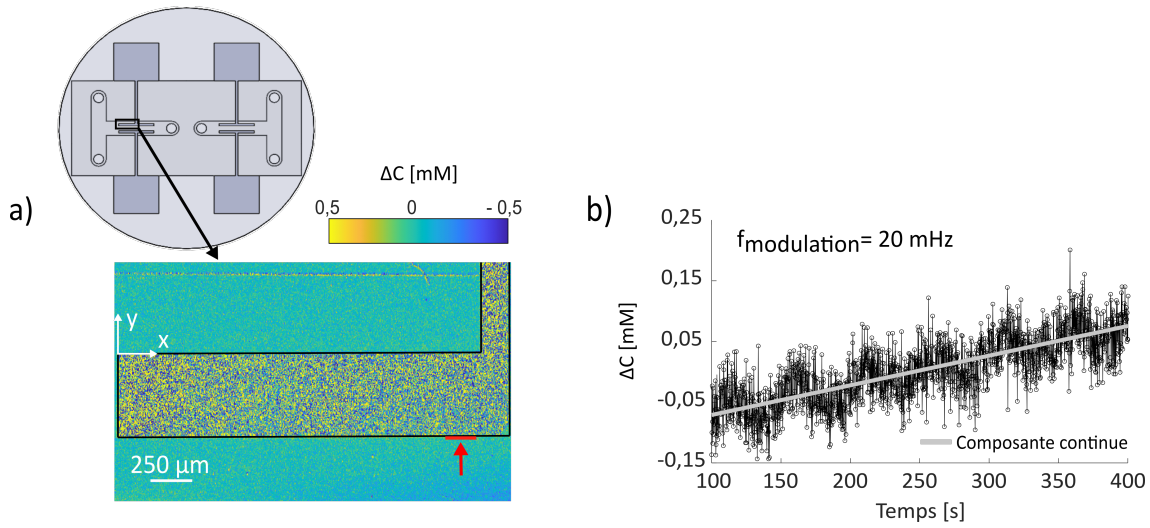


FIGURE 4.12 – a) Champ de concentration temporel ΔC autour de la cathode de la PCM. La flèche rouge représente la zone utilisée pour présenter le signal ΔC au cours du temps. b) ΔC au cours du temps pour une fréquence de modulation de 20 mHz. L'évolution de la présence d'oxyde de manganèse est représentée par la composante continue en gris.

Sur la Figure 4.12 b), on peut remarquer que le signal n'oscille pas autour d'une valeur d'équilibre stable mais plutôt autour d'une composante continue qui évolue au cours du temps. Cette augmentation de signal est due à l'augmentation de la quantité de MnO_2 , qui comme dans le cas du régime permanent, atténue l'intensité du faisceau transmis par la PCM. Seul le signal à 20 mHz est présenté dans cette partie mais le même phénomène a été observé aux autres fréquences de modulation. Les évolutions de ΔC au cours du temps pour les autres fréquences de modulation sont fournies en Annexe F.

Malgré la présence d'oxyde de manganèse, ces premiers résultats montrent que même avec un système d'imagerie relativement simple, des amplitudes d'oscillations de 20 μM peuvent être mesurées. Ce premier résultat ouvre de nouvelles perspectives concernant l'étude des piles à combustibles microfluidique mais le concept pourrait également être appliqué à d'autres domaines d'applications tels que le biomédical ou la biologie. Dans la prochaine partie, nous présenterons la méthodologie qui a été développée pour identifier

les paramètres k_0 et D à partir des signaux temporels. Dans la partie suivante, nous détaillerons les étapes à suivre pour exploiter les résultats présentés Figure 4.12.

4.5 Résultats expérimentaux

4.5.1 Etude dans l'espace fréquentiel et démodulation

Les données expérimentales sont traitées dans l'espace de Fourier en appliquant une transformée de Fourier rapide (fonction `fft` sur MATLAB) à chaque pixel de l'image. A partir du spectre, on peut alors identifier la fréquence de modulation et extraire le signal à cette fréquence uniquement ; c'est le processus de démodulation. Le principe de l'expérience peut être assimilé à celui d'une détection synchrone. Le système est excité à une fréquence fixe par une source extérieure et on cherche la réponse du système à cette même fréquence. La Figure 4.13 a) présente le signal temporel ΔC associé à sa Transformée de Fourier. Sans optimisation du traitement du signal, on peut déjà remarquer que la technique de caractérisation permet de mesurer des amplitudes de concentration de quelques dizaines de micromoles.

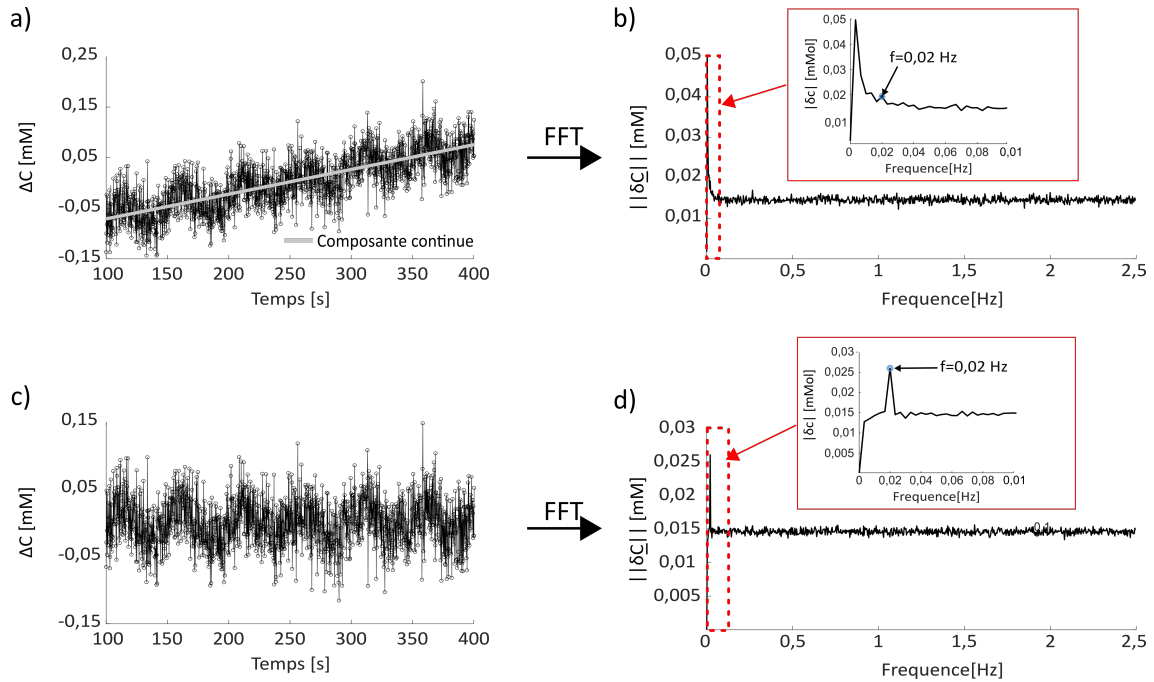


FIGURE 4.13 – a) Variation de l'amplitude de modulation au cours du temps. La droite grise représente la composante continue qui s'ajoute au signal à cause de la création d'oxyde de manganèse. b) Spectre associé au signal temporel avec la composante continue. c) Signal temporel auquel on a retiré la composante continue. Le spectre associé est donnée en d).

Toutefois, on remarque que la fréquence de modulation est difficilement discernable sur le

spectre. Ce phénomène est dû à la présence de MnO_2 vient progressivement atténuer le faisceau de lumière transmis. Le signal $\Delta\mathcal{I}$ est en réalité de la forme $\Delta\mathcal{I} = \mathcal{I}_{\text{MnO}_2}(t) + \mathcal{I}_{DC}(t) + \mathcal{I}_{\text{modulation}}(t)$. $\mathcal{I}_{\text{MnO}_2}(t)$ est le signal transitoire qui se superpose à notre signal modulé $\mathcal{I}_{\text{modulation}}(t)$ et qui correspond l'augmentation du MnO_2 au cours du temps. $\mathcal{I}_{DC}$ correspond au bruit de notre capteur (la caméra). En régime fréquentiel, il est possible de distinguer ces deux contributions. Le bruit de la caméra étant un bruit blanc, son amplitude est la même à toutes les fréquences (bruit gaussien pour toutes les fréquences) et entraîne donc un "offset" de $15\text{ }\mu\text{M}$ sur les spectres des Figures 4.13 b) et d). Cet "offset" correspond à notre bruit de mesure. En plus de ce bruit blanc, la formation d'oxyde de manganèse génère des pics à basses fréquences qui masquent le pic d'amplitude à la fréquence de modulation. Pour retirer cette contribution, cette composante a été identifiée et quantifiée comme montré sur la Figure 4.13 a). Ainsi, si l'on soustrait la composante continue au signal temporel, on obtient un signal centré autour de 0 comme le montre la Figure 4.13 c). Les basses fréquences sont alors supprimées et le pic associé à la fréquence de modulation est clairement identifiable sur le spectre de la Figure 4.13 d).

Les données expérimentales présentées sur la Figure 4.13 d) montrent que l'amplitude du signal est de $25\text{ }\mu\text{M}$ pour un niveau de bruit de $15\text{ }\mu\text{M}$ donnant un rapport signal sur bruit $\text{SNR} = 1,6$. Cela signifie que les variations d'amplitude de concentration détectées sont proches de la limite de détection de notre système. Il est important de rappeler que ces oscillations doivent être de faibles amplitudes afin de garder la réponse linéaire courant-tension (cf. Section 4.2.1). Pour observer des variations de concentration plus marquées, il est possible d'utiliser un autre point de fonctionnement. En baissant la tension, la PCM produira plus de courant et plus de réactif sera consommé. Dans le cas où le fonctionnement de la PCM n'est pas stable à un autre potentiel, le SNR peut être amélioré en augmentant le nombre d'échantillons enregistrés. Cependant, il sera préconisé de diminuer le nombre de périodes autrement le fichier généré sera beaucoup plus volumineux et plus contraignant à utiliser. Actuellement, pour une fréquence de modulation à 20 MHz , enregistrer 10 périodes avec une fréquence d'acquisition à 5 images/s génère $\approx 8\text{ Go}$ de données.

Les résultats pour les autres fréquences de modulation sont donnés en Annexe F et présentent des SNR du même ordre de grandeur (<5). Dans la partie suivante nous présenterons les cartographies obtenues après le processus de démodulation. Nous montrerons que malgré des variations de concentration de quelques μM , il est tout de même possible d'utiliser les données expérimentales pour l'estimation de paramètre.

4.5.2 Cartographies du module et de la phase

La Figure 4.14 présente les cartographies des modules pour les trois fréquences de modulation étudiées. Figure 4.14, on observe pour toutes les fréquences de modulation,

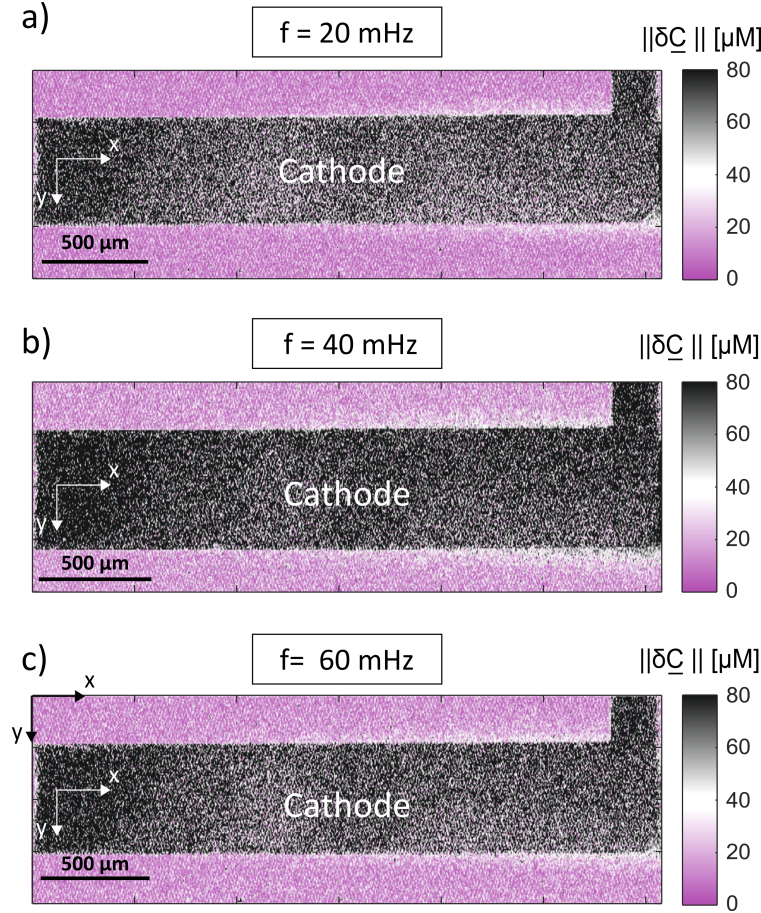


FIGURE 4.14 – Cartographies des amplitudes pour différentes fréquences de modulation a) 20mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz.

un léger gradient de concentration qui diffuse le long de l'électrode afin de créer la zone de déplétion. On remarque que la zone de déplétion apparaît similaire de chaque côté de la cathode, signifiant que la réaction est symétrique de part et d'autre de l'électrode. A 40 mHz, une variation d'amplitude allant jusqu'à $40 \mu\text{M} \pm 15 \mu\text{M}$ a été mesurée. En comparaison avec les résultats obtenus en régime permanent, les variations de concentrations mises en jeu sont beaucoup plus faibles car le courant produit est également plus faible. En effet, en régime permanent la PCM pouvait produire des courants entre 20 et 40 μA alors que dans le cas modulé, la variation de courant étudiée varie entre 1 et 2 μA . Grâce à cette "détection synchrone", nous avons montré qu'il est possible de mesurer des variations de concentration de quelques dizaines de μM associées aux faibles courant.

La cartographie du module établie, on s'intéresse maintenant aux cartographies de phases présentées Figure 4.15. Sur la Figure 4.15, la phase du signal φ est calculée telle que :

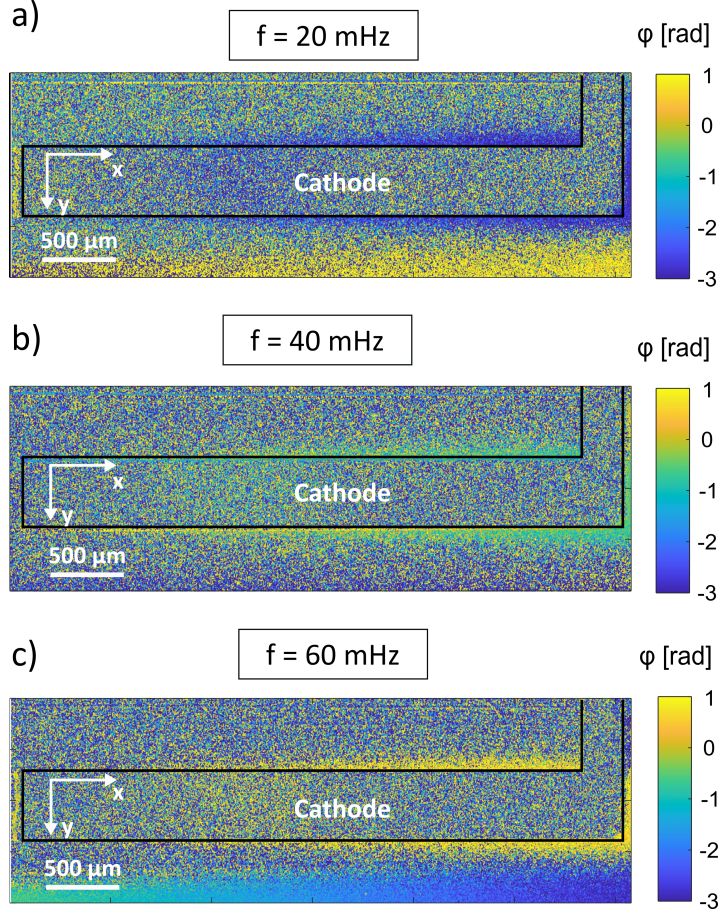


FIGURE 4.15 – Cartographie de phase pour trois fréquences de modulation a) 20 mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz

$$\varphi(x, y) = \arctan \left(\frac{\text{Im}(\delta \underline{C})}{\text{Re}(\delta \underline{C})} \right) \quad (4.33)$$

et elle est corrigé afin d'obtenir des valeurs de phase proches de 0 pour $x=0$. Les cartographies de phase obtenues à trois fréquences sont présentées Figure 4.15.

De la même manière que pour l'amplitude de concentration, on remarque un "cône" de déphasage proche de l'électrode. A partir du modèle présenté Partie 4.3, on s'attend à avoir un retard de phase qui augmente à mesure que l'on s'éloigne de début de l'électrode. Ce comportement est bien observé à 20 et 40 mHz. A 60 mHz, cette tendance n'est pas observée mais en raison du niveau de bruit, nous ne pouvons pas apporter plus d'interprétations sur les phénomènes qui auraient pu se produire.

Les phases sont ensuite étudiées grâce aux profils donnés Figure 4.16. Afin de diminuer le bruit, la phase a été moyennée sur $15 \mu\text{m}$. Comme nous l'avons montré dans l'analyse de sensibilité, pour une fréquence donnée, la phase est liée au coefficient de diffusion D et à la vitesse d'écoulement moyenne v_{moy} . Plus la vitesse d'écoulement est faible et plus la sensibilité à D augmente. Lors de cette expérience, le débit minimal imposé dans la puce

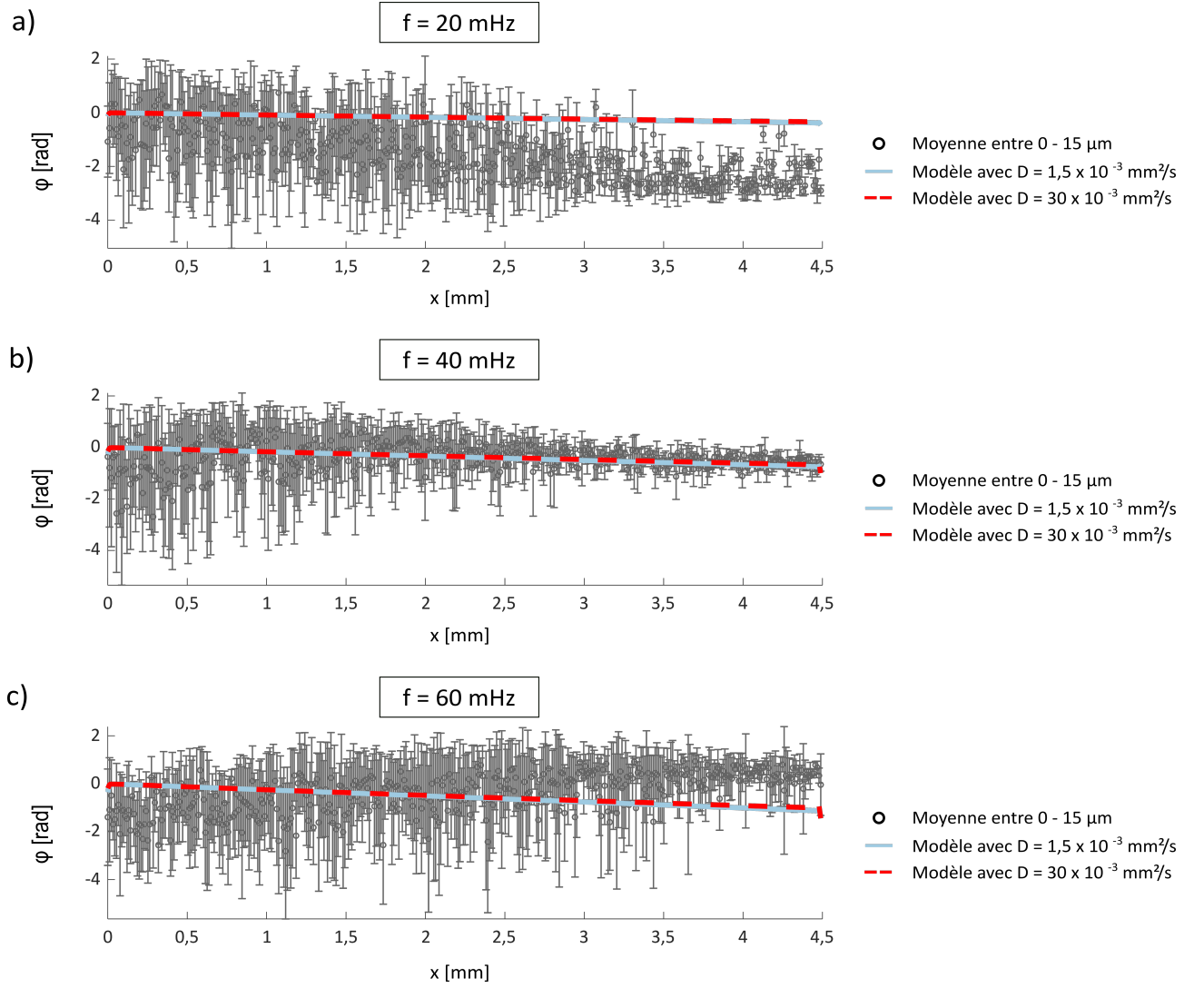


FIGURE 4.16 – Profils de phase pour les trois fréquences de modulation a) 20 mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz. Les phases présentées sont le résultat d'une moyenne sur 15 μm

est de 4 $\mu\text{l}/\text{min}$ ce qui correspond à une vitesse d'écoulement de 0,74 mm/s. Un débit plus faible n'a pas pu être imposé car il ne permettait pas à la PCM de produire un courant stable.

Malheureusement, pour cette vitesse d'écoulement, la phase n'est pas très sensible à D . En effet, Figure 4.16, les données expérimentales sont superposées au modèle pour tracer le déphasage théorique. On remarque que le profil donné par le modèle avec $D = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ est identique à celui avec $D = 30 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. Nous avons tenté d'estimer D avec un algorithme de minimisation identique à celui présenté précédemment mais l'algorithme n'a pas réussi à converger vers une solution.

Les résultats présentés dans cette section montrent que dans le cas de la phase, le

signal est très bruité malgré une moyenne sur 15 μm . Pour ne pas perdre la sensibilité à la diffusivité, le signal ne peut pas être moyenné sur une trop grande distance. A cause du bruit, les résultats obtenus avec la phase ne sont donc pas exploitables pour l'estimation de paramètres. Ils restent tout de même encourageants car pourraient permettre, en optimisant les conditions expérimentales d'estimer D . Ainsi, seules les cartographies de module peuvent être exploitées dans la suite de cette étude. La suite de ce chapitre est donc dédiée à la présentation de la méthode inverse utilisée pour l'estimation de k_0 à partir de l'amplitude de concentration.

4.5.3 Estimation du taux de réaction

L'estimation de k_0 se fait en exploitant le module de notre signal fréquentiel car c'est la composante qui est la plus sensible à ce paramètre (voir Section 4.3.3). Pour estimer le coefficient k_0 , on s'intéresse à la zone de déplétion proche de l'électrode (voir Figure 4.14). Les étapes essentielles pour l'estimation de k_0 sont listées ci-dessous :

- On suppose un coefficient de diffusion $D = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$
- Afin d'augmenter le SNR, l'amplitude de concentration est moyennée selon la direction y sur 40 μm depuis le bord de l'électrode. On obtient ainsi les profils de concentration présentés Figure 4.17
- Dans le modèle présenté Equation 4.31, on considère donc un profil de concentration théorique $\delta C''(x, k_0) = \int_0^{l_c=40 \mu\text{m}} ||\delta \underline{C}(x, y, k_0)|| / l_c dy$
- On définit la fonction objective $J(x, k_0) = \text{norm}(|\delta \underline{C}(x, k_0)| - \delta C'(x, k_0))$
- Un algorithme de minimisation par la méthode des simplexes [116] disponible sur Matlab via la fonction "fminsearch" est utilisé pour estimer k_0 [117]. L'algorithme ajuste la valeur de k_0 pour minimiser la valeur de la fonction $J(x, k_0)$.
- L'erreur associée à l'estimation de k_0 est calculée grâce à l'expression suivante :

$$\sigma_{k_0} = \sqrt{\sigma_r^2 [S_J(k_0)^t S_J(k_0)]^{-1}} \quad (4.34)$$

avec $\sigma_r = J(x, k_0)/(n - p)$, n le nombre d'échantillon et p le nombre de paramètres que l'on souhaite estimer. S est la matrice de sensibilité.

Lors de l'étape de la minimisation, on ne considère pas tout le profil $||\delta \underline{C}||$. En effet, au début du canal, les variations de concentrations sont trop faibles pour être mesurées par notre capteur. La minimisation est donc effectuée pour l'intervalle $x \in [2,5 - 4] \text{ mm}$ où le signal est discernable du bruit. Les estimations de k_0 pour les différentes fréquences sont présentées dans le Tableau 4.3. Les valeurs des amplitudes de surtensions et de courant

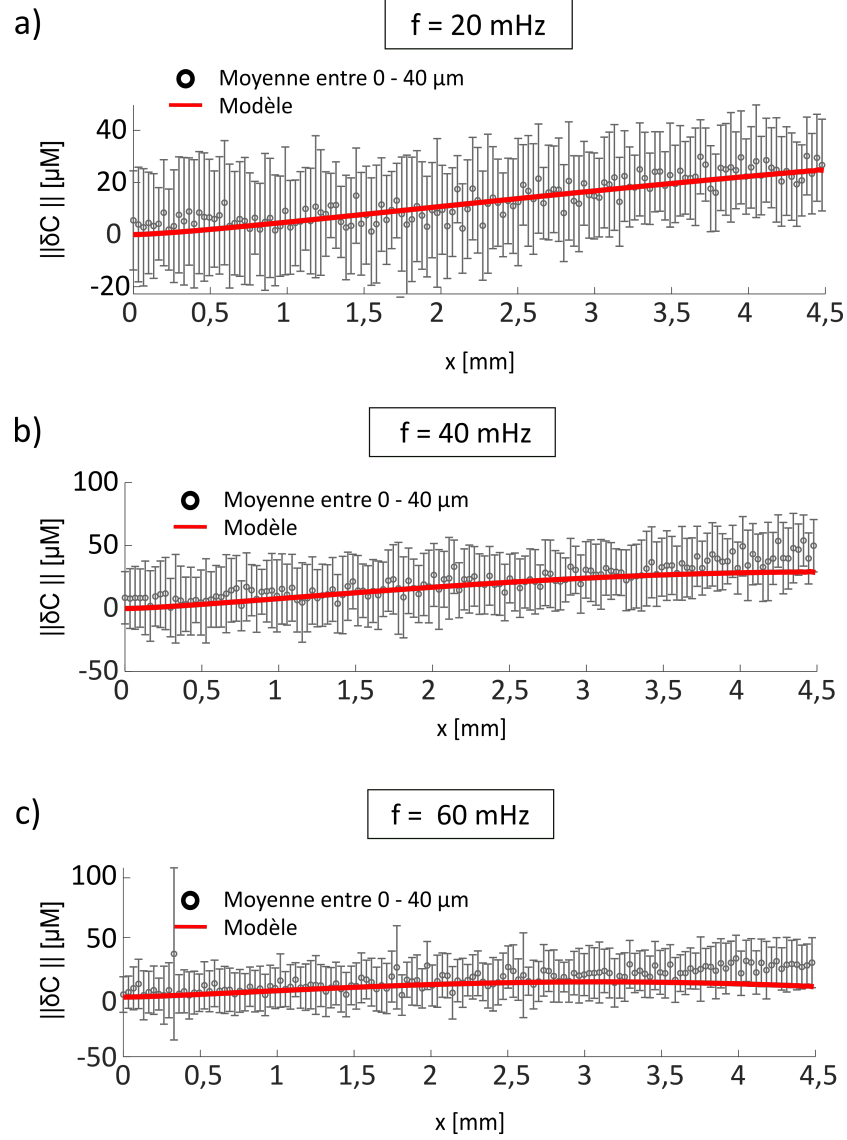


FIGURE 4.17 – Profils des modules de concentration $||\delta C||$ pour différentes fréquence de modulation a) 20 mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz. Le modèle présenté par la courbe bleue utilise la valeur estimée de k_0 .

seront également rappelées car k_0 est estimé pour un couple $||\delta\eta|| / ||\delta I||$ donné.

f [mHz]	$ \delta\eta \times 10^3$ [V]	$ \delta I $ [μA]	$k_0 \times 10^5$ [mm/s]
20	$11,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$3,02 \pm 0,20$
40	$16,1 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$3,65 \pm 0,11$
60	$10,9 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$3,75 \pm 0,20$

TABLE 4.3 – Amplitudes de modulation du courant δI pour chaque fréquence.

Sachant que les amplitudes de courant mesurées sont environ 20 fois plus petites que dans le cas du régime permanent, les valeurs de k_0 présentées dans le Tableau 4.3 sont dans l'ordre de grandeur attendu. On remarque que les valeurs de k_0 sont liées à la surtension

et au courant produit. Pour des valeurs de courant élevées et des surtensions petites, le taux de réaction augmente.

4.5.4 Discussion

En se basant sur le principe de fonctionnement de l'EIS, nous avons appliqué une tension sinusoïdale à la PCM et nous avons étudié sa réponse pour plusieurs fréquences de modulation. La gamme de fréquences a été restreinte à 20 mHz, 40 mHz et 60 mHz car nous souhaitons étudier le transfert de masse. Lorsqu'on utilise une technique d'EIS, l'impédance liée au transfert de masse est habituellement déterminée via la caractérisation du transfert de charges. Dans cette étude, nous n'avons pas exploité de spectre d'impédance pour caractériser le transfert de masse. En effet, grâce à un système d'imagerie, nous avons montré qu'il était possible d'imager les oscillations du champ de concentration causées par la modulation de la tension de la PCM.

En exploitant le principe de la détection synchrone, nous avons démodulé le signal dans l'espace de Fourier afin d'étudier et de quantifier les amplitudes de modulation du courant, de la surtension et surtout du champ de concentration. Cette technique nous a permis de mesurer des profils de concentrations avec des variations de très faibles amplitudes (quelques dizaines de μM) à peine discernables du bruit ($\text{SNR} \approx 1,5$). En combinant le modèle semi-analytique avec les données expérimentales, nous avons implémenté une méthode inverse pour déterminer le coefficient k_0 .

Durant l'étude, le point de fonctionnement a été fixé à 0,8 V, l'amplitude de modulation à 0,1 V et seule la fréquence de modulation a été modifiée. Ainsi, on s'attend à avoir des amplitudes de courant $||\delta I||$, de modulation $||\delta \eta||$ et des coefficients k_0 identiques pour toutes les fréquences. Les valeurs rapportées par le Tableau 4.3 montrent que les amplitudes de surpotentiels et de courant ne sont pas exactement similaires pour toutes les fréquences. A 20 mHz, nous pouvons remarquer que la PCM a sous-performée car l'amplitude de courant et le k_0 estimé sont inférieurs aux valeurs rapportées à 40 et 60 mHz. La baisse de performance a été reliée à la présence d'oxyde de manganèse qui est la principale cause d'instabilité du système car elle encombre la surface de l'électrode et peut également perturber l'écoulement.

A 40 et 60 mHz, l'oxyde de manganèse a peu impacté le fonctionnement de la PCM car on rapporte des valeurs de $||\delta I||$ quasiment similaires. Par conséquent, comme le montre la Figure 4.18, l'estimation des coefficients de réaction k_0 à ces deux fréquences sont identiques à l'erreur près.

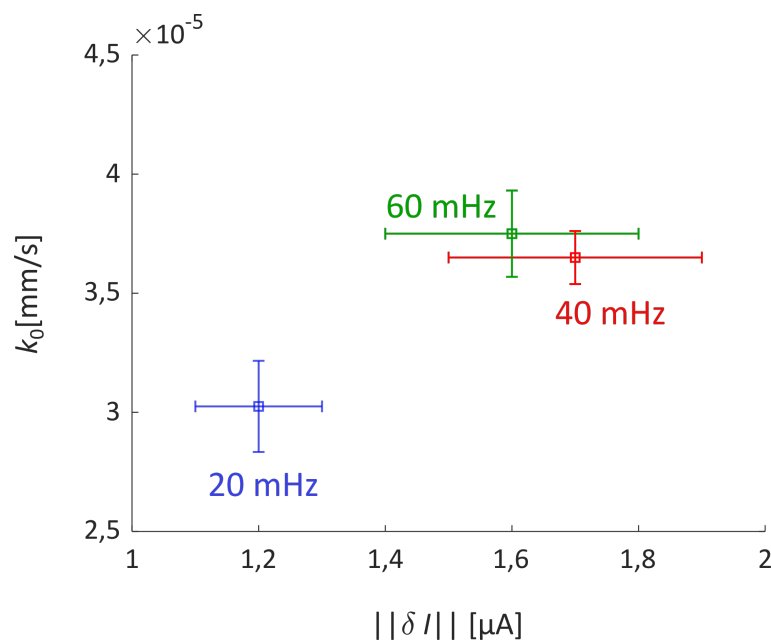


FIGURE 4.18 – Variation du k_0 estimé en fonction de l’amplitude de courant $||\delta I||$ mesurées. Les données présentées sont associées à la fréquence de modulation qui a été imposée.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une nouvelle technique de caractérisation que l’on pourrait qualifier de spectroscopie à détection synchrone. Pour un point de fonctionnement, une tension sinusoïdale est appliquée à la PCM à une fréquence fixe puis les signaux (courant, surpotentiel et champ de concentration) sont démodulés à cette même fréquence. Aux basses fréquences, dans la zone de déplétion, nous avons pu mesurer des amplitudes de concentration de 20 μM . Une telle sensibilité peut être atteinte car la démodulation nous permet de filtrer les fréquences associées au bruit [138, 139]. Grâce aux cartographies des champs de concentration, nous avons ensuite pu estimer k_0 pour des amplitudes de courant de l’ordre du 1 μA (voir Tableau 4.3). La méthodologie proposée permet d’enrichir les méthodes d’investigation des PCM puisqu’elle permet d’imager quantitativement des phénomènes de très faibles amplitudes à l’interface de l’électrode. L’estimation de paramètres liés à la cinétique de réaction aux faibles courants est alors possible, ce qui permet d’implémenter cette technique aux PCM avec des performances plus faibles. Au delà de l’estimation d’un paramètre, les résultats présentés dans cette section ont permis de montrer que cette technique permettrait de réaliser de la micro-détection qui pourraient également être utilisée dans d’autres domaines comme la biologie, la chimie analytique où la micro-détection est fréquente [140–143].

Les travaux présentés nécessitent toutefois quelques améliorations afin d’estimer l’impact des conditions opératoires (débit, fréquence de modulation, courant produit...) sur les

performances de la PCM mais aussi pour déterminer le coefficient de diffusion. En effet, les résultats présentés n'ont pas permis d'utiliser la phase pour déterminer le coefficient de diffusion. Cependant, nous pensons qu'en optimisant les conditions opératoires (diminuer le débit par exemple), il est possible d'étudier ce paramètre.

Ces résultats ouvrent également de nombreuses perspectives pour la suite de l'étude des PCM. On peut maintenant envisager de transposer la spectroscopie à détection synchrone à une gamme de longueurs d'ondes différentes afin d'étudier d'autres oxydants ou réducteurs. Au laboratoire, cette technique pourrait être utilisée sur le banc de spectroscopie IR qui permet d'étudier des espèces tel que l'acide formique qui possède un des pics d'absorption entre 2 et 5 μm . Il serait alors possible d'étudier le transport de masse à l'anode où l'acide formique est généralement utilisé et présente un pic d'absorption autour de 4 μm . L'article publiée sur l'étude de la diffusion de l'acide formique [75] a ouvert la voie vers la caractérisation IR d'une PCM. On peut maintenant envisager d'implémenter la méthodologie présentée dans cette partie pour l'étude IR d'une PCM en régime fréquentiel.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de ce manuscrit était de développer une méthode de caractérisation basée sur l'imagerie afin de caractériser quantitativement le transfert de masse dans une PCM en fonctionnement.

Dans le premier chapitre, après un rappel sur le principe de fonctionnement des PCM, les principaux phénomènes qui impactent les performances ont été rappelés. Nous avons démontré que les différentes études visant à améliorer la densité de courant produite se concentrent généralement sur le choix des réactifs ou de la géométrie de la cellule. Cependant il a été mis en évidence que l'amélioration de ces systèmes ne peut se faire qu'en ayant une meilleure compréhension des transferts massiques dans le microcanal. Bien que des études numériques soient couramment utilisées pour étudier le transfert massique, aucune mesure expérimentale du champ de concentration n'a été rapportée dans la littérature afin de vérifier les modèles. Les travaux présentés dans ce manuscrit se concentrent donc sur le développement d'une méthode de caractérisation basée sur l'imagerie 2D du champ de concentration dans la PCM.

Pour cela, le travail a été découpé en plusieurs étapes. Ainsi dans le chapitre 2, un banc de spectroscopie visible a été développé pour étudier la diffusion du permanganate dans l'acide sulfurique. Ces solutions ont été spécifiquement choisies car elles sont fréquemment utilisées dans les PCM. Dans cette première étude, en exploitant la loi de Beer-Lambert, le champ de concentration 2D du phénomène d'interdiffusion a été mesuré. Les résultats expérimentaux ont permis d'estimer un coefficient de diffusion du permanganate dans l'acide sulfurique similaire à celui rapporté dans la littérature. Cette étude a donc montré la viabilité du banc expérimental pour l'investigation du transfert de masse.

Dans le troisième chapitre, le banc de spectroscopie a été amélioré afin de caracté-

riser simultanément le transfert de charges et de masse en régime permanent dans une PCM en fonctionnement. Pour ce faire, une PCM a été spécifiquement conçue afin d'être compatible avec le système d'imagerie. En s'appuyant sur un modèle semi-analytique d'advection-diffusion-réaction et sur la cartographie du champ de concentration, une méthode inverse a été implémentée pour estimer le coefficient de diffusion D et le taux de réaction k_0 . Les résultats obtenus nous ont permis de retrouver le taux de réaction associé au courant fourni par la PCM. A cause du bruit de mesure et des performances de la PCM, la technique a seulement été utilisée pour l'estimation de k_0 . Les résultats sont tout de même encourageants pour une caractérisation plus poussée du transfert de masse et l'estimation de D . Pour cela, une amélioration du SNR ainsi que l'augmentation des performances de la PCM est nécessaire. La suite des travaux de thèse s'est plutôt portée sur l'amélioration de la technique de caractérisation afin d'ouvrir la voie vers la mesure simultanée de D et k_0 .

La dernière partie de manuscrit a été dédiée à la présentation d'une autre technique de caractérisation du transfert de masse que l'on nomme spectroscopie à détection synchrone. Cette étude a permis d'étudier quantitativement la réponse du transfert massique à des excitations basses fréquences. Grâce à la démodulation dans l'espace de Fourier, la sensibilité du système de mesure a été augmentée par 100 et nous avons pu mesurer des variations de concentration le long de l'électrode de quelques dizaines de micros moles. Le modèle semi-analytique développé pour décrire le champ modulé a été utilisé pour implémenter une méthode inverse pour l'estimation de k_0 et D . Cette technique de caractérisation permet d'étudier quantitativement le champ de concentration à l'interface de l'électrode même lorsque les performances sont faibles (variation de courant de 1 μ A).

Les travaux proposés répondent en majorité aux objectifs qui ont été établis :

- Un banc de spectroscopie visible par transmission a été mis en place et a été utilisé pour mesurer des concentrations de réaction allant jusqu'à la dizaine de micromoles.
- La PCM développée, bien qu'ayant des performances faibles ($< 0,5$ mA/cm²), a permis d'observer des variations de concentration dues à la réaction électrochimique.
- Les modèles semi-analytiques directs développés pour la PCM ont été utilisés pour implémenter une méthode inverse. Cette méthode a permis d'estimer k_0 dans le cas du régime permanent et du régime modulé. Malheureusement, elle n'a pas pu être utilisée pour estimer D avec précision à cause du manque de sensibilité, des performances de la PCM et du bruit de mesure.
- La mise en place de la technique de spectroscopie à détection synchrone a significativement amélioré le système de mesure, permettant la transition d'une mesure de

concentrations de l'ordre de la millimole à quelques dizaines de micromoles.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont les premiers à rapporter une caractérisation des performances de la PCM à partir du champ de concentration 2D. Cependant, bien que de nombreux verrous scientifiques aient été levés, des améliorations peuvent encore être apportées. Ces améliorations peuvent être divisées en deux catégories : celles qui concernent les performances et la géométrie de la PCM, et celles en rapport avec la méthode de caractérisation.

La PCM peut être améliorée en utilisant des catalyseurs plus adaptés aux réactions électrochimiques. L'utilisation de palladium à l'anode avec l'acide formique permettrait notamment d'éviter le phénomène d'empoisonnement. L'architecture de la PCM peut également être repensée. Des électrodes au niveau des parois permettraient de visualiser le champ de concentration au-dessus de l'électrode contrairement à la configuration choisie qui ne permet d'imager que le contour de l'électrode. Une telle configuration nécessite de développer un nouveau protocole de fabrication plus complexe que celui utilisé. Pour réaliser ce type de géométrie, il a été envisagé de graver un canal microfluidique directement dans le substrat à l'aide d'un laser et de déposer les électrodes sur les parois.

D'un point de vue méthode de caractérisation, l'impact de la température sur la PCM n'a pas pu être abordé mais mériterait d'être étudié. En effet, en augmentant, la température du système, la cinétique de réaction sera accélérée et le transfert de masse intensifié. L'ajout d'une source de chaleur nécessitera de re-développer un modèle pour tenir compte du transfert de chaleur dans la PCM. D'un point de vue expérimental, il serait également nécessaire de mettre au point un système de mesure capable de détecter des variations de température inférieures à 1 degré.

La source de chaleur peut être apportée au système mais elle peut également être générée par celui-ci. Cela peut se produire si la réaction électrochimique est exothermique. L'électrode agirait alors comme une source de chaleur locale soumise aux phénomènes de diffusion et de convection. Les compétences en thermique de l'équipe ITC pourraient être utilisées pour étudier les transferts de chaleur dans de tels systèmes, car à ce jour, aucune étude expérimentale n'a été rapportée.

Les études présentées dans ce manuscrit ont été réalisées dans la gamme visible pour

caractériser la zone de déplétion à la cathode. Toutefois, les méthodes de caractérisations proposées peuvent être transposées sur le banc de spectroscopie IR présent au laboratoire. Des études dans la gamme IR permettraient d'étudier le côté anodique de la PCM. En effet, les solutions utilisées à l'anode, telles que l'acide formique ou le méthanol, présentent des pics d'absorption dans la gamme de détection des caméras IR utilisées (2-5 μm). Ainsi, de la même manière que pour les études rapportées dans ce manuscrit, on peut utiliser la loi de Beer-Lambert pour quantifier la zone de déplétion proche de l'anode. De plus, l'utilisation d'un banc de spectroscopie IR permettrait d'étudier le cas d'une réaction exothermique au niveau des électrodes. Des travaux réalisés durant la thèse [75] et au sein de l'équipe ont été publiés et ont ouvert la voie vers l'étude de tels phénomènes [11, 144].

La technique de caractérisation du champ de concentration présentée a été appliquée aux PCM mais peut être étendue à d'autres domaines qui requièrent des méthodes de caractérisation sensibles et sans contact. Les phénomènes de convection-advection-réaction dans des canaux microfluidiques sont présents en biologie pour les réactions enzymatiques, ou encore en chimie, avec la catalyse hétérogène qui est utilisée pour produire de nouveaux composés.

Annexe A

Interdiffusion measurements in thermally controlled microchannel using infrared spectroscopic imaging



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

Interdiffusion measurements in thermally controlled microchannel using infrared spectroscopic imaging

Marine Garcia^{a,b}, Alain Sommier^{a,b}, Thomas Lafargue-Tallet^{a,b}, Gérald Clisson^c, Jean-Christophe Batsale^{a,b}, Stéphane Chevalier^{a,b,*}^a Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M), Bâtiment A11, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France^b CNRS, Arts et Métiers Institute of Technology, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M), Bâtiment A11, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France^c CNRS, Solvay, LOF, UMR 5258, 178, avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac, France

A B S T R A C T

In many applications, knowledge of the mass diffusivity coefficient is mandatory to optimize the design and operating conditions of microfluidic devices and chemical reactions. The literature reports few values due to limited techniques, and the impact of the fluid temperature is rarely taken into account when the diffusivity is measured. In this study, we present an imaging method to investigate and quantify the interdiffusion of two fluids in a microchannel under controlled temperatures. The experimental setup combines a thermally controlled microfluidic chip and a microscale infrared (IR) spectroscopy imaging technique. The mass diffusivity of formic acid (HCOOH) in sulfuric acid (H₂SO₄) was measured from room temperature to 50 °C to demonstrate the performance of the setup. This work offers a rapid tool and a methodology for accurate contactless interdiffusion measurements in thermally controlled T-shape reactors applicable a large set of chemicals.

Nomenclature

Roman letters

A		absorbance
a	mm	diffusion length
C	mol/L	concentration
C _n		normalized concentration
D	mm ² /s	diffusion coefficient
H	mm	PDMS stamp height
h	mm	channel height
L	mm	channel length
l _c	mm	channel width
M	mol/L	molar concentration
Pe		Peclet number
T	°C	temperature
v	m/s	mean velocity

Greek letters

α	mm ²	diffusion cone surface
γ		channel aspect ratio
λ	μm	wavelength
μ	M ⁻¹ .mm ⁻¹	absorptivity coefficient

1. Introduction

Microfluidics are used in many applications to better understand processes at the microscale, such as cancer cell extravasation (Coughlin and Kamm, 2020), the kinetics of chemical reactions (DeMello, 2006; Yan et al., 2022) or diffusion of a solute (Baptiste Salmon and Ajdari, 2007). The main advantages of using microscale devices relies on precise control of the experimental conditions (pressure, flow rate, channel geometry), low reagent volumes and the increased sensitivity of the analysis (Whitesides, 2006). Moreover, at this scale, phenomena such as heat and mass transport are enhanced. In the field of chemistry the transport phenomena play a crucial role. For example, in chemical reactors, diffusion occurring at the fluid interface influences the efficiency of the reaction. In microfluidic fuel cells (MFCs), mass transport phenomena affect the MFC limiting current (Braff et al., 2013) and cell geometry (Kjeang, 2014; Nasharudin et al., 2014). Hence, a quantitative analysis of the diffusion coefficient appears to be necessary for understanding, scaling and modeling complex systems with one or several fluid interfaces. However, few studies in the literature report mass transfer measurements, especially for aqueous systems (Orsi et al., 2013; Peters et al., 2017). Investigating diffusion for aqueous species at

* Corresponding author.

E-mail address: stephane.chevalier@u-bordeaux.fr (S. Chevalier).<https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119136>

Received 31 March 2023; Received in revised form 30 June 2023; Accepted 28 July 2023

Available online 22 August 2023

0009-2509/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

various temperatures is reported even less frequently despite the diffusion coefficient being significantly affected by the fluid temperature.

To experimentally investigate the mass transfer in a microchannel, several optical imaging systems have been reported (Aubin et al., 2010). Two dimensional (2D) imaging techniques based on fluorescence emission can be used to investigate in situ parameters such as viscosity (Kuriyama et al., 2021) or diffusion coefficients. In the work presented by Culbertson et al. (2002), solutions with fluorescent particles such as rhodamine 6G were used to observe the mass transfer. They managed to determine the diffusion coefficient by measuring the fluorescent peak variance over time. This technique can be easily implemented since it does not require a complex light source such as a Fourier transform IR (FTIR) spectrometer. However, this technique is limited to fluorescent media and by photobleaching which imposes a short exposure time. Another method used for studying mass transfer is Raman confocal microscopy. Baptiste Salmon et al. (2005) used it to measure the molar fraction of species in a solution and to estimate the diffusion coefficient of a reactant. Raman spectroscopy is a highly selective chemical imaging technique, but it is a point-by-point measurement and suffers from long acquisition times. As integration times range from milliseconds to minutes (Chrimes et al., 2013), single measurements can take at least one hour.

Fluorescence and Raman spectroscopy are limited techniques when it comes to study multiples chemicals especially in the case of aqueous solutions (Uema et al., 2021). Fluorescence techniques are sensitive but limited to molecules linked to a fluorophore and Raman spectroscopy is very selective but suffer from lack of sensitivity (Perro et al., 2016). To study mass transport phenomena, infrared spectroscopic techniques such as mid infrared (MIR) or near infrared (NIR) spectroscopy can be considered (Ozaki, 2021). To measure both temperature and concentration fields, Yamashita et al. have proposed a method based on a NIR absorption imaging technique (Yamashita et al., 2018). A NIR camera was used to measure the transmitted light at two specific wavelengths $\lambda_1 = 1935$ nm and $\lambda_2 = 1905$ nm. A good agreement to values reported in the literature is presented but the monochromatic light restricts the analysis to one component. This issue can be overcome by using FTIR spectroscopy, since FTIR spectroscopic techniques measure molar concentration of several species from the multispectral absorbance (Ozaki, 2021). Chan et al. used a FTIR spectroscopic imaging technique to study the distribution of different chemicals in microfluidic devices (Chan and Kazarian, 2012). This technique has been very popular for studying chemical reactions such as acid-base reactions (Uema et al., 2021; Chevalier et al., 2021a). From the images generated by these methods, these authors were able to give quantitative 2D concentration fields along the channel. FTIR spectroscopy is also used for pharmaceutical investigations. Ewing et al. used ATR-FTIR spectroscopy to study the release and the behavior of drug at specific pH and flow rate (Ewing et al., 2016). Other recent work using FTIR imaging techniques are described in Ref. (Perro et al., 2016). These studies are also prime of interest because they demonstrate that transmission IR spectroscopy is possible even through several tens of micrometers of water in the mid-IR wavelength range. Thus, this technique appears to be highly promising for quantitatively investigating the mass diffusion process in aqueous species.

To have a complete understanding of the diffusion process, the effect of the temperature has to be taken into account since the diffusion coefficient is temperature dependent (Longworth, 1954). In the case of microfluidic chips, heating is usually achieved using an external device such as a Peltier module placed underneath a microchip. Annular geometries can be used to allow light transmission in the sample (Yamashita et al., 2018), but the substrate must be carefully chosen to ensure a homogeneous temperature field. For commonly used substrates with a poor thermal conductivity, such as glass, thermocouples appear necessary to control the fluid temperature. However, due to the size of the thermocouple (several hundreds of micrometers, at best), they can cause local perturbations in the heat field when placed close to

the micrometric channel (Ammar et al., 2013). To overcome this problem, Casquillas et al. (2011) used a Peltier module to heat or cool the fluids from 5 °C to 45 °C before they were injected into the microfluidic cell (preheated or cooled down liquids). Since no elements were placed underneath, the chip was associated with an oil immersion objective lens for live cell imaging. Other methods for controlling the chip temperature can be found in the literature, such as thin film heating, Joules heating or microwave dielectric heating (Miralles et al., 2013). However, as reported by several authors, temperature measurement and homogeneous temperature profiles are not trivial to master and control.

In this study, we propose a multispectral imaging technique for quasi real-time measurements. In fact, multispectral acquisition can be completed in less than 15 s (Chan and Kazarian, 2012). This method is based on IR transmission spectroscopy to measure the mass transfer in a T-shape microchannel. The chemical concentration fields of each species in a microfluidic channel are obtained using an FTIR imaging technique associated with the Beer-Lambert law. The mass transfer estimation is performed through an analytical inverse method based on Fick's equation and a least square regression that makes the processing of the images as fast as a few seconds. To control temperature, a thermistor associated with a heating resistance is integrated into the experimental setup to control the temperature of the chip from room temperature to 50 °C. The design and material choice for microfluidic cell have been adapted to reduce heat losses, to achieve a homogeneous temperature field and to maximize the IR transmitted light through the chip.

2. Materials and method

2.1. Fabrication of the microfluidic channel

The materials were carefully chosen to control the dimensions of the microchannel and to obtain a device that is compatible with IR spectroscopy in the 2-5 μ m wavelength range. In fact, IR spectroscopy is limited by the optical path, the absorption of water and the absorption of the materials used to fabricate the cell. To overcome this problem, PDMS is chosen as a material to fabricate the microchannel. PDMS can be used in IR since it is semitransparent in this range (Srisa-Art and Furutani, 2016). Additionally, since photolithography techniques are used to obtain the PDMS stamp, dimensions of a few micrometers can be achieved. Hence, by reducing the channel height to a few micrometers as well as the thickness of the PDMS stamp, the quantity of transmitted IR light is increased. Microchannels made in PDMS are usually bound on glass substrates such as borofloat wafers. However, such glass wafers suffer from a very low thermal conductivity ($\lambda \sim 1.2$ W/m/K), which is disadvantageous for thermal control. To overcome this problem, a silicon double side polished wafer is used as a substrate. The use of silicon wafers presents two main advantages. First, they have better light transmission characteristics than glass in the IR range, and the thermal conductivity is very high ($\lambda \sim 149$ W/m/K). Therefore, a silicon wafer appears to be the most convenient substrate to combine transmitted IR imaging spectroscopy and uniform chip temperature.

A single T-shaped microfluidic channel is fabricated using a standard photolithography method illustrated in Fig. 1. A negative photoresist resin is spin coated on a silicon wafer a), covered with a photomask and exposed to UV light b) before being submerged in a PGMEA solution for development c). The obtained mold is placed in a Petri dish and coated with 5 mm of PDMS d). After curing, the PDMS is peeled off the mold e) and is hole-punched to create two inlets and one outlet. A double-side polished silicon wafer is used as the substrate for the final device. The PDMS and the silicon substrate are plasma activated to bond the PDMS to the substrate f). The PDMS stamps height H is 5 mm, the microchannel height h is 22 μ m and the width l_c is 2 mm. Regarding the aspect ratio of the microchannel ($l_c/h \sim 90$), one can assume the channel and the flow to be 2D. This assumption is verified in section 2.4.

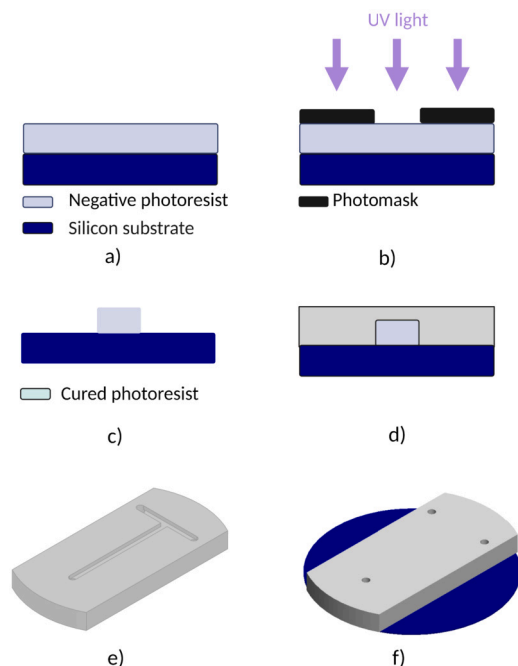


Fig. 1. Schematic of the fabrication process used to produce a microfluidic T channel cell. Each step is labeled from a) to f).

2.2. Experimental setup

To thermally control the microchannel, the microfluidic cell is placed on an annular custom-made nickel thermistor deposited on a thin heating resistor (Captec). Such a system is capable of controlling the temperature up to $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. The contact between the thermistor and the cell is ensured by a mechanical compression system (see Fig. 2 a)) made of an insulating support (machined Bakelite) and two clamps. The heating resistor is connected to a DC power supply, and an acquisition card is used to measure the electrical resistance of the nickel probe. A LabVIEW algorithm is used to convert the resistance of the nickel probe in temperature and then acts as a PID controller to determine the current that the power supply has to deliver to reach and maintain the temperature set point.

Fig. 2 c) presents the plate assembly integrated with the experimental setup, which combines the spectroscopic imaging technique and temperature control of the sample. In Fig. 2 c), an FTIR spectrometer (Thermo Fisher Nicolet IS50R) is used as the IR source to perform multispectral absorbance measurements. A mirror is used to redirect the beam through the cell, and the attenuated beam is captured by the camera. An FLIR SC7000 camera with an InSb focal plane array in the range of $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ is used with a microscopic objective. The imaging system has a spatial resolution of $14\text{ }\mu\text{m/px}$. The camera and spectrometer settings and controls are defined following the methodology described in Chevalier et al. (2021b).

2.3. Absorbance measurements

The experimental setup is used to study the diffusion of formic acid (HCOOH) in sulfuric acid (H_2SO_4). Formic acid is an interesting chemical since it is used in various sectors, such as pharmaceuticals, feed additives or even as a source of hydrogen and carbon monoxide (Hietala et al., 2016), and it has a temperature-dependent diffusivity. It must be mentioned that formic acid is a colorless product that is completely transparent in the visible range, but it shows a clear absorption spectrum in the IR range. The method described in this study remains valid for all chemicals with similar optical properties.

In the experiments, two aqueous solutions are prepared: the first one is a solution S1 containing 0.5 M of H_2SO_4 , and the second solution S2 is prepared by mixing 1 M H_2SO_4 with 4 M HCOOH in a 1:1 ratio to reach a final concentration of 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ M}$ HCOOH . The fluids flow for several minutes to evacuate bubbles and to reach steady-state. Subsequently, two sets of images are acquired: in the first experiment, only S1 flows in the channel. The resulting image is defined as the background. In the second experiment, there is a coflow of S1 and S2 in the channel defined as the sample. The transmission spectrum for every pixel is recorded by the FTIR imaging platform to compute the multispectral absorbance using the Beer-Lambert law. The Beer Lambert Law that relates light intensity variations with the fluid concentration (Aouali et al., 2020) is

$$A(x, y, \lambda, C) = -\log \left(\frac{I(x, y, \lambda, C)}{I_0(x, y, \lambda)} \right), \quad (1)$$

where A is the multispectral absorbance, I_0 is the background spectrum, and I is the spectrum with S1 and S2 flowing in the channel. I and I_0 are acquired over an x by y area for a wavelength range λ . C stands for the concentration of formic acid. To observe the rate of HCOOH diffusion into (H_2SO_4), I_0 is the recorded transmitted signal with only H_2SO_4 flowing in the chip.

The concentration of formic acid is related to absorbance through

$$A(x, y, \lambda, C) = \mu(\lambda) C(x, y), \quad (2)$$

where μ is the absorptivity coefficient ($\text{M}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$). It was measured to $4.38\text{ M}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ for formic acid at $4\text{ }\mu\text{m}$, see the section Absorptivity of formic acid reported in supplementary information. To increase the signal-to-noise ratio (SNR), the absorbance is integrated over a spectral range as

$$A_{int}(x, y, C) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu(\lambda) C(x, y) d(\lambda). \quad (3)$$

Eq. (4) gives a relation between the absorbance and the concentration that is no more dependent on the wavelength

$$A_{int}(x, y, C) = k C(x, y), \quad (4)$$

with k is the integrated absorptivity coefficient. The integrated absorbance is then normalized between 0 and 1 to obtain the normalized concentration through

$$C_n = \frac{A_{int}(x, y, C) - \min(A_{int}(x, y, C))}{\max(A_{int}(x, y, C)) - \min(A_{int}(x, y, C))}. \quad (5)$$

An important point to note in Eq. (5) is that the normalization operation gives a direct relation between absorbance and concentration; thus, absorptivity calibration is no longer required. Such an advantage makes the measurements much faster than other techniques such as fluorescence, which requires calibration to link the fluorescence intensity to the molar concentration (Evan Kamholz et al., 1999).

2.4. Interdiffusion model

The geometry of a laminar microfluidic electrochemical chip is schemed in Fig. 2 b). A large width to height aspect ratio channel was designed to ensure a Reynolds number < 1 leading to a laminar flow. In the case of a diluted solution (which is frequent with aqueous solutions), the Fickian diffusion in steady state can be used to describe the transport of the species concentration in a microchannel as

$$\nabla \cdot (-D \nabla C + \vec{v} C) = 0. \quad (6)$$

D is the mass diffusivity (mm^2/s), $\vec{v}$ is the velocity vector (mm/s) and C is the molar concentration (mol/L). Equation (6) can be simplified using the following assumptions: D is considered independent of the concentration and no chemical interaction between fluids occurs.

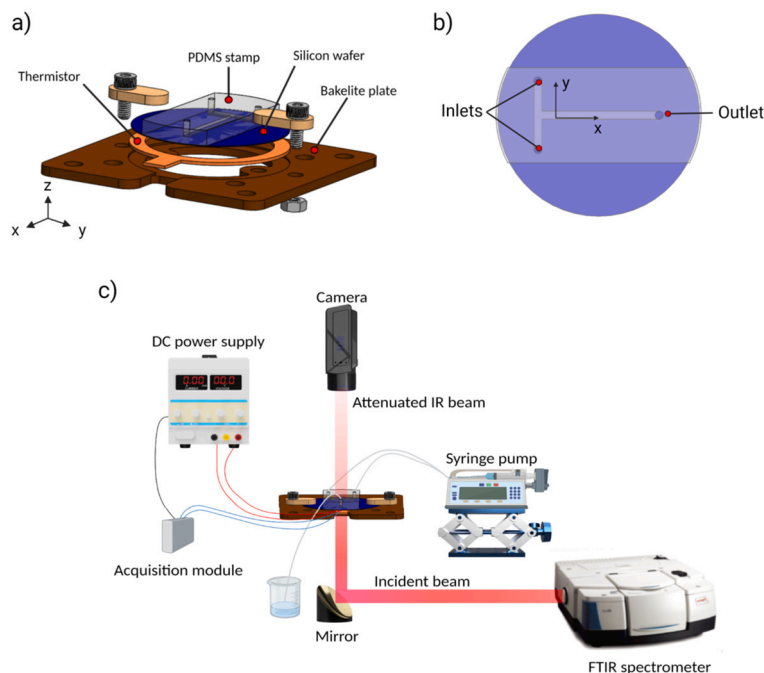


Fig. 2. a) 3D view of the cell with the associated support containing the thermistor and the Bakelite plate. b) Schematic of the microfluidic cell with the coordinate system used. c) Experimental setup used for visualization of the multispectral absorbance fields in the microchannel.

The fluids used are highly diluted leading to similar viscosity and density. Since the fluids are injected with same flow rate, the fluid-fluid interface is centered in the middle of the channel and the velocity profile is homogeneous. In the x -direction, the Peclet number $Pe = 2 \times 10^3$ is large enough to assume that the convective mass transport is dominant over diffusion $\partial^2 c / \partial x^2 \approx 0$. Regarding the geometry of the channel, the velocity profile is uniform in the y -direction far from the channel walls, so we assume $\vec{v} = v$ with $v = q_v / (hl_c)$. Finally, given the high aspect ratio of the channel $\gamma = l_c / h \gg 1$, the molar gradient in z -direction can be neglected. The validity of those assumptions is evaluated in the supplementary information and compared to a 3D numerical model solved without any assumptions. Therefore, Equation (6) can be rewritten in the 2D case as:

$$v \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2}, \quad (7)$$

where v is the average velocity, and $\bar{C}$ the average concentration measured from the absorbance $\bar{C}(x, y) = \frac{1}{h} \int_0^h C(x, y, z) dz \approx C(x, y)$, see section 2.3. We assumed a semi-infinite field in the x -direction and the boundary conditions are $\frac{\partial \bar{C}}{\partial y}|_{y=0} = 0$ and $\bar{C}(x, y \rightarrow \infty) = C_0$. A solution using the normalized concentration (see Equation (5)) to the previous equation can be found as (Gervais and Jensen, 2006; Baptiste Salmon et al., 2005):

$$\bar{C}_n(x, y) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{y - y_0}{2 \sqrt{\frac{D(x - x_0)}{v}}} \right) \right), \quad (8)$$

y_0 and x_0 are two constants (in mm) related to the reactant interface and diffusion onset position, respectively. The diffusion length $a(x)$ in millimeters can be defined as:

$$a(x) = \sqrt{\frac{D(x - x_0)}{v}} \quad (9)$$

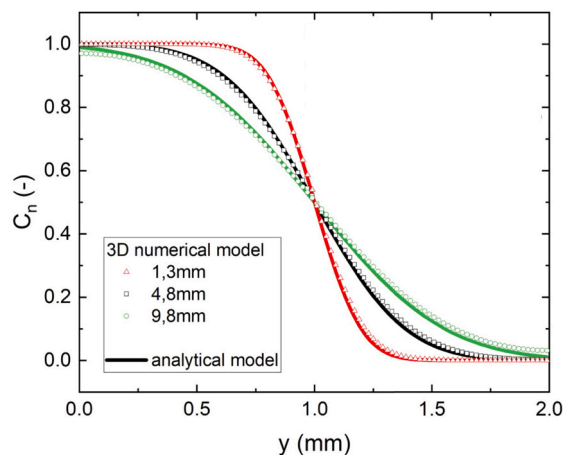


Fig. 3. Average concentration profiles for a range of x -positions computed from the analytical model and the numerical model.

3. Results and discussion

3.1. Validations of the methodology

Limits of the analytical solution

In order to validate the analytical solution proposed in Equation (7), and all the assumptions made in the methodology section, a comparison with a numerical model was done. Equation (6) was solved numerically in 3D without assumptions for a microfluidic channel with the same dimensions as the one used experimentally. The results of the numerical model are given in supplementary information section 2.

In Fig. 3 the analytical solution (Equation (8)) for a range of x position is compared to the concentration profile computed numerically at the same position. The excellent agreement between the models validates the use of an analytical model to estimate the mass diffusivity in the range of operating conditions used in this study, i.e. a total flow rate of $1 \mu\text{L}/\text{min}$ and a diffusivity in the range of $2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. For the

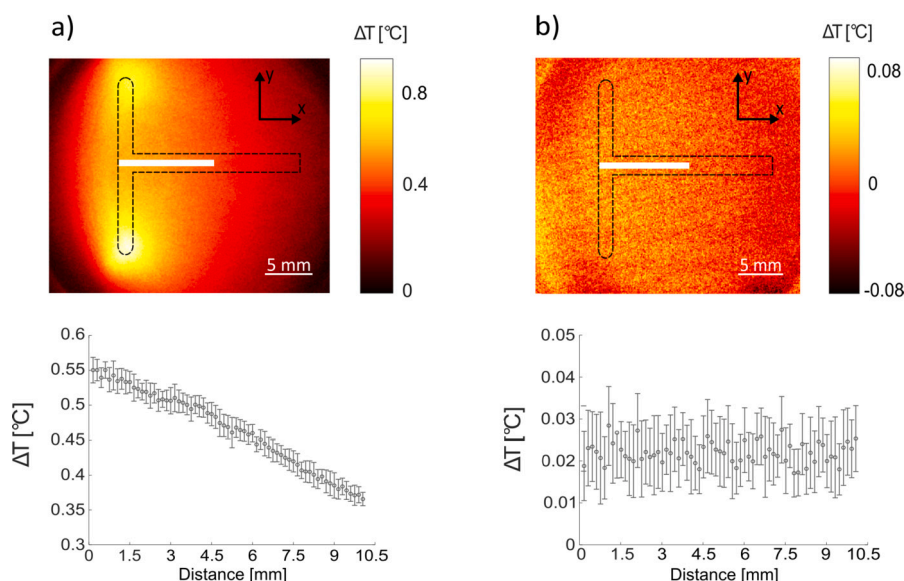


Fig. 4. Temperature field variations measured on the surface of the chip rear face at a) 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ and b) 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ at each inlet. Relative temperature profiles indicated by the white lines are plotted under each case.

profiles obtained at $x > 5$ mm, a small deviation can be observed close to the wall, i.e. $y = 0$ and $y = l_c$ where the semi-infinite assumption is no longer valid. Thus, this numerical study enables to set the limit of the use of the proposed methodology.

Thermal control of the microchannel

Experiments are performed with the fluids not preheated before being injected into the microchannel, which may induce thermal gradients in the chip. Thus, before carrying out the concentration field measurements, the temperature homogeneity of the microfluidic chip is checked for a range of flow rates. For this purpose, the same experimental setup as the one presented in Fig. 2 b) is used but with the FTIR spectrometer shut off. In this configuration, the camera is used to perform IR thermography, which consists of measuring the IR emission field at the surface of a system (Pradere et al., 2010). To obtain a temperature field, calibration of the IR camera was performed according to the methodology reported in Lafargue-Tallet et al. (2022). To observe the temperature field in the cell, a microfluidic chip identical to the one presented in Fig. 1 is used, but with the rear face (the face without the PDMS stamp) painted in black to be assimilated to a black body surface. The black rear face is placed facing the camera, and the tubing is connected to flow fluids in the cell. The chip is heated without fluids flowing in, and after 10 min, the temperature of the rear face is recorded by the camera. Hence, a nonperturbed temperature map of the rear face T_0 is obtained. Fluids are then flowed in the microchannel at a given flow rate for 10 min, and the chip rear face temperature T is measured again. The same protocol was repeated for flow rates ranging from 0.5 to 100 $\mu\text{l}/\text{min}$. The variation in the temperature field $\Delta T = T_0 - T$ of the rear face is presented in Fig. 4 with a temperature setpoint of 40 °C.

Fig. 4 a) shows that with a flow rate of 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ at both inlets, a clear temperature gradient is observed around the channel. The maximum temperature difference is estimated to be approximately 1 °C and is located close to the inlets. Fig. 4 b) shows that at the lowest flow rate, the temperature is completely homogeneous since only noise is observed at approximately 0.02 °C. These results show that the flow rate is a key parameter to achieve accurate control of the temperature without preheating the fluids. At a high flow rate (100 $\mu\text{l}/\text{min}$), the residence time of the fluid to go from the inlet to the main channel is not enough to heat the fluid (half a second), causing a thermal gradient. Conversely, for a flow rate of 1 $\mu\text{l}/\text{min}$, the residence time to reach the main channel increases to almost 30 s. At this low flow rate, only noise

is measured, and the temperature field is homogeneous at the surface of the chip. Thus, this result validates the thermal control of the proposed setup as long as the flow rate is kept on the order of 1 $\mu\text{l}/\text{min}$. The temperature standard deviation in the main channel (white line in Fig. 4 b)) is not larger than 0.18 °C at 40 °C.

3.2. Normalized concentration fields

Prior estimating the diffusion of formic acid in sulfuric acid, the experimental setup and the methodology were tested for the known case of the diffusion of formic acid in deionized water. The diffusion coefficient for this case was found to be $D = (1.36 \pm 0.15) \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. This value for the computed diffusion coefficient is comparable to the values reported in literature ($1.49 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ (Dunn and Stokes, 1965), $1.46 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ (Albery et al., 1967) and validates the experimental setup and the proposed method. More details about the results are given in the supplementary information section 3.

In the following experiment, water is replaced by sulfuric acid in order to study the diffusion of formic acid in sulfuric acid. Experiments are performed at room temperature (25 °C), to 40 °C and 50 °C. A flow rate of 0.5 $\mu\text{l}/\text{min}$ is imposed on both syringes for 5 min before starting the measurement. The spectra of the stream containing only $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ and the stream containing only H_2SO_4 are first measured. As shown in Fig. 5, sulfuric acid and formic acid have a very similar spectral signature in the camera IR range. We can see that it is not possible to distinguish formic acid from sulfuric acid and that only variation in the transmitted signal intensity is observed. Thus, careful signal processing is needed to convert the change in transmission light into normalized concentration fields, as can be seen Fig. 5. This was achieved by integrating the spectra in the range indicated by the dashed rectangle in Fig. 5, i.e., 3.9–4.3 μm .

From the signal processing described in Section 2.3, the SNR is calculated to assess the performance of the measurements. It is defined by dividing the relative absorbance of the stream containing $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ by the stream containing only H_2SO_4 . Using a monochromatic absorbance, (wavelength of 4.1 μm) where the relative absorbance of formic acid is maximized, the SNR is 10. Integration of the signal over the spectral range from Fig. 5 increases the SNR to 100. The value of the SNR is then used to select the wavelength range for integration by choosing the spectral range which gives the highest SNR. Hence, this method significantly increases the SNR, allowing a better estimation of the diffusion coefficient than without integration.

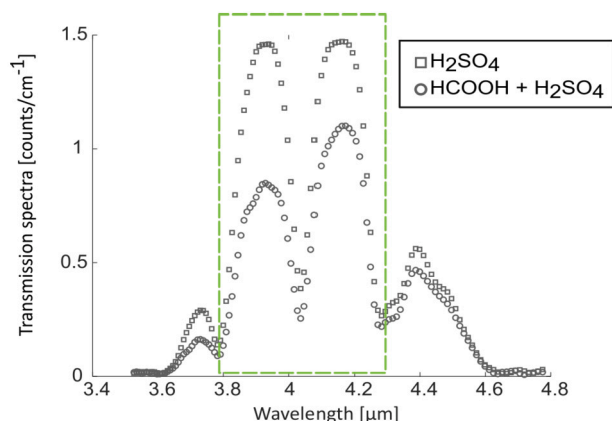


Fig. 5. Spectra of the stream containing HCOOH+H₂SO₄ and the stream with H₂SO₄ only. The spectra are computed using the experimental data. Only the data in the green rectangle (dashed line) are used in the processing.

Table 1

Computed values of the diffusion coefficient D .

T [°C]	$D \times 10^3$ [mm ² /s]
Room temperature	1.94 ± 0.19
40 ± 0.18	2.25 ± 0.16
50 ± 0.15	2.54 ± 0.22

In many other chemical processes, the spectral signature between similar products can be identical. Using the change in transmitted light as proposed in this study enables an accurate measurement of the normalized concentration. Such a result would not have been possible using ATR spectroscopy, for example.

Fig. 6 b) presents the normalized absorbance profiles plotted for three different x positions. A change in slope is observed as the fluid flows toward the end of the channel. The slope change between the red curve and the green curve corresponds to the enlargement of the diffusion cone. This phenomenon indicates that diffusion along the y -direction occurs and confirms that it is possible to determine the diffusion coefficient using the absorbance profiles measured from room temperature to 50 °C. This maximum temperature was chosen to avoid any outgassing process as soon as the fluid temperature increases. Solutions for reaching temperatures above 50 °C can be found in the literature (Pereiro et al., 2019; Karlsson et al., 2013), but this implies a more complicated microchannel design including degassing chambers.

3.3. Determining of the diffusion coefficient

From the normalized absorbance of formic acid, the two linear regressions described in the supplementary informations section 4 are applied to compute D . The analytical solution given by the model permits to compute the standard deviation at each step using uncertainty propagation. The standard deviation values are then used to apply the weighted least squares linear regression on the dataset and to determine the mass diffusivity D in mm²/s. The results of the weighted least squares linear regression for each temperature are presented in Fig. 7.

Fig. 7 displays the result of the second linear regression (details are provided in supplementary information section 4) used to compute the diffusion coefficient i.e., $4a^2$, as a function of x/v . When the temperature increases, the slope increases, leading to higher mass diffusivity. Table 1 displays the computed values of D . At 50 °C, D is 1.3 times higher than at 25 °C, this trend is also found in literature (Longworth, 1954), (Oelkers, 1991), (Yamashita et al., 2018) and confirms the sensitivity of D with temperature. To evaluate the fidelity of the model, a quantitative comparison between the model using the computed D and the data is presented in the supplementary information section 5. The study has presented results using formic acid, but this technique can be extended to more complex phenomena like diffusion coefficients

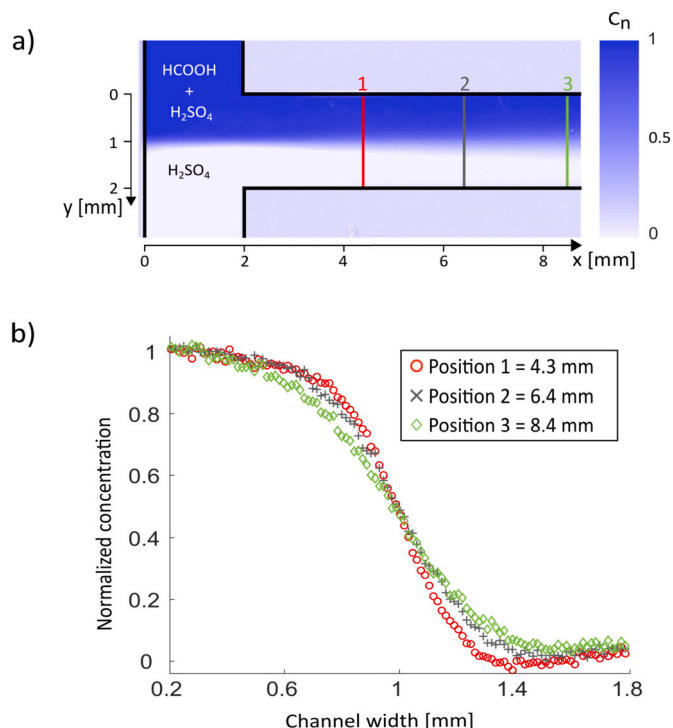


Fig. 6. a) Normalized concentration fields of formic acid. The temperature was set to 40 °C, and the flow rate was 0.5 μl/min at both inlets. b) Profiles of the normalized concentration at different positions in the main channel. Positions are labeled with reference to $x = 0$ in the channel.

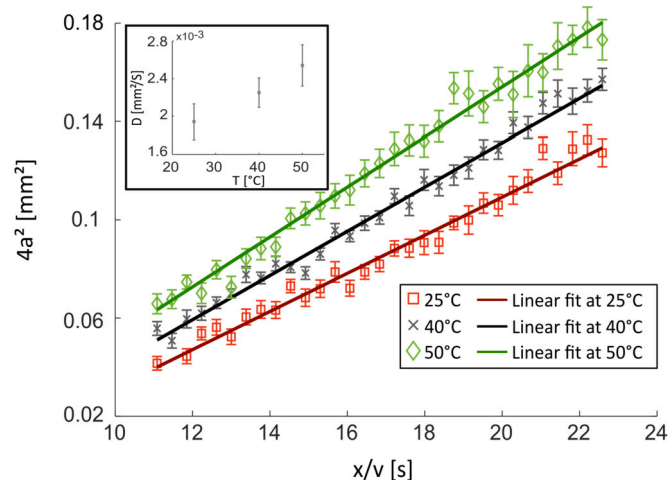


Fig. 7. Plot of the computed coefficient $4a^2$ as a function of the ratio x/v for different temperatures. Solid lines show the linear regression fit of the data. Inset: estimated D in mm²/s vs. the temperature.

concentration dependent. Such diffusion coefficients can be found in colloidal suspensions (Lehtihet et al., 2020), solvent-polymer systems (Crank, 1979) or even aqueous binary mixtures (Roger et al., 2023). The current limiting factor of the proposed setup is the choice of the compounds which need to have a spectral signatures ranging from 2 to 5 μm. Nevertheless, large spectral range detector may solve this limitation (Ghosh et al., 2016).

The region of interest used to study the mass transport is also essential to achieve precise measurements. Image acquisition must be performed on a region where the diffusion cone is well establish and large enough. Moreover, the concentration of the solutions must be carefully chosen to ensure a sufficient SNR to perform measurements. Taking into account those recommendation, the proposed method leads to a rela-

tively accurate measurements (see the error bar in the insert of Fig. 7, or the reported values in Table 1). The diffusivity values were measured with less than 10% relative error with a temperature control of $\pm 0.18^\circ\text{C}$. The good model prediction and the low unbiased residue distribution (lower than 5% of error) presented in the supplementary information Figure S9 also strengthened the accuracy of the measurement performed. The experimental data validates setup and methodology reported in the present paper.

4. Conclusion

A novel imaging method to quantitatively study mass transport phenomena is reported in this work under controlled thermal conditions. This was achieved by using a microfluidic chip that uses a silicon wafer and a heating system to control the temperature of the device while maintaining IR transparency in the desired wavelength range. Integrating a thermistor allowed us to control the experimental conditions to study the mass transport for temperatures up to 50°C . A thorough check of the temperature homogeneity was also carried out. It was shown that using no preheated fluid at a low flow rate in the microfluidic channel does not impact the temperature field.

Imaging the mass transport was then possible using transmission FTIR spectroscopy. The experimental setup and the image processing methodology enabled us to measure the diffusion between two fluids even if they have similar IR spectral signatures. The results obtained in this study prove that transmission IR spectroscopy is a versatile tool to quantitatively investigate the mass transport in microfluidic chips in a very short period (on the order of ten seconds to record a multispectral image). The fast acquisition opens possibilities for this technique to observe transient phenomena.

Higher temperatures could have been investigated by optimizing the microfluidic device design to overcome degassing. However, even with a narrow range of temperatures, it was demonstrated that diffusion coefficient increases with temperature, as predicted by the Stokes-Einstein relationship. Such measurements were performed with high control of the uncertainty and obtained for residuals $< 5\%$ compared to the model. These results pave the way toward advanced quasireal-time mass transfer characterization to better understand in situ phenomena in more complex systems using transmission FTIR spectroscopy.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Stéphane Chevalier reports financial support was provided by Arts et Métiers Institute of Technology.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the French National Research Agency (ANR) for its support through project I2MPAC, grant number ANR-20-CE05-0018-01. Mr K. Krause is gratefully acknowledged for his fruitful discussions during manuscript preparation. Mr T. Chavatte's help during the preparation of the temperature field measurements was deeply appreciated.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119136>.

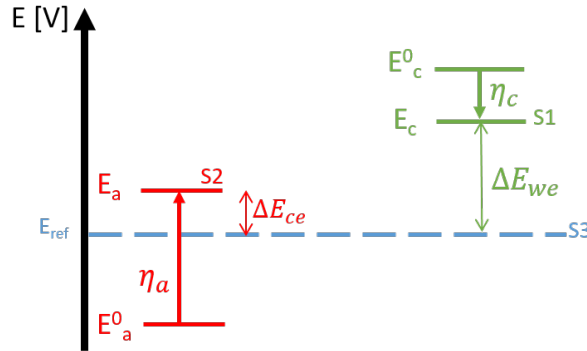
References

- Albery, W.J., Greenwood, A.R., Kibble, R.F., 1967. Diffusion coefficients of carboxylic acids. *Trans. Faraday Soc.* 63, 360–368.
- Ammar, Houssein, Garnier, Bertrand, Ould el Moctar, Ahmed, Willaime, Hervé, Monti, Fabrice, Peerhossaini, Hassan, 2013. Thermal analysis of chemical reactions in microchannels using highly sensitive thin-film heat-flux microsensor. *Chem. Eng. Sci.* 94, 150–155.
- Aouali, A., Chevalier, S., Sommier, A., Abisset-Chavanne, E., Batsale, J.C., Pradere, C., 2020. 3D infrared thermospectroscopic imaging. *Sci. Rep.* 10 (1), 1–11.
- Aubin, Joëlle, Ferrando, Montse, Jiricny, Vladimir, 2010. Current methods for characterising mixing and flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.* 65 (6), 2065–2093.
- Baptiste Salmon, Jean, Ajdari, Armand, 2007. Transverse transport of solutes between co-flowing pressure-driven streams for microfluidic studies of diffusion/reaction processes. *J. Appl. Phys.* 101 (7).
- Baptiste Salmon, Jean, Ajdañ, Armand, Tabeling, Patrick, Servant, Laurent, Talaga, David, Joanicot, Mathieu, 2005. In situ Raman imaging of interdiffusion in a microchannel. *Appl. Phys. Lett.* 86 (9), 1–3.
- Braff, William A., Bazant, Martin Z., Buie, Cullen R., 2013. Membrane-less hydrogen bromine flow battery. *Nat. Commun.* 4, 1–6.
- Casquillas, Guilhem Velve, Fu Le Berre, Chuanhai, Cramer, Jeremy, Meance, Sebastien, Plecis, Adrien, Baigl, Damien, Greffet, Jean-jacques, Chen, Yong, Tran, Phong T., 2011. Fast microfluidic temperature control for high resolution live cell imaging. *Lab Chip*, 484–489.
- Chan, K.L. Andrew, Kazarian, Sergei G., 2012. FT-IR spectroscopic imaging of reactions in multiphase flow in microfluidic channels. *Anal. Chem.* 84 (9), 4052–4056.
- Chevalier, Stéphane, Tourvieille, Jean-Noël, Sommier, Alain, Batsale, Jean-Christophe, Beccard, Bruno, Pradère, Christophe, 2021b. Thermal camera-based Fourier transform infrared thermospectroscopic imager. *Appl. Spectrosc.* 75 (4), 462–474.
- Chevalier, S., Tourvieille, J.-N., Sommier, A., Pradère, C., 2021a. Infrared thermospectroscopic imaging of heat and mass transfers in laminar microfluidic reactive flows. *Chem. Eng. J. Adv.* 8, 100166.
- Chrimes, Adam F., Khoshmanesh, Khashayar, Stoddart, Paul R., Mitchell, Arnan, Kalantar-Zadeh, Kourosh, 2013. Microfluidics and raman microscopy: current applications and future challenges. *Chem. Soc. Rev.* 42 (13), 5880–5906.
- Coughlin, Mark F., Kamm, Roger D., 2020. The use of microfluidic platforms to probe the mechanism of cancer cell extravasation. *Adv. Healthc. Mater.* 9 (8), 1901410.
- Crank, John, 1979. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition. Oxford University Press.
- Culbertson, Christopher T., Jacobson, Stephen C., Ramsey, J. Michael, 2002. Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices. *Talanta* 56 (2), 365–373.
- DeMello, Andrew J., 2006. Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems. *Nature* 442 (7101), 394–402.
- Dunn, L.A., Stokes, R.H., 1965. The diffusion of monocarboxylic acids in aqueous solution at 25° . *Aust. J. Chem.* 18 (3), 285–296.
- Evan Kamholz, Andrew, Weigl, Bernhard H., Finlayson, Bruce A., Yager, Paul, 1999. Quantitative analysis of molecular interaction in a microfluidic channel: the T-sensor. *Anal. Chem.* 71 (23), 5340–5347.
- Ewing, Andrew V., Clarke, Graham S., Kazarian, Sergei G., 2016. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopic imaging of pharmaceuticals in microfluidic devices. *Biomicrofluidics* 10 (2), 024125.
- Gervais, Thomas, Jensen, Klavs F., 2006. Mass transport and surface reactions in microfluidic systems. *Chem. Eng. Sci.* 61 (4), 1102–1121.
- Ghosh, Ayanjeet, Serrano, Arnaldo L., Oudenhoven, Tracey A., Ostrander, Joshua S., Eklund, Elliot C., Blair, Alexander F., Zanni, Martin T., 2016. Experimental implementations of 2D IR spectroscopy through a horizontal pulse shaper design and a focal plane array detector. *Opt. Lett.* 41 (3), 524.
- Hietala, Jukka, Vuori, Antti, Johnsson, Pekka, Ilkka, Pollari, Reutemann, Werner, Kieczka, Heinz, 2016. Formic acid. In: Elvers, B. (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A12. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, pp. 1–12.
- Karlsson, J. Mikael, Gazin, Muriel, Laakso, Sanna, Haraldsson, Tommy, Malhotra-Kumar, Surbhi, Mäki, Minna, Goossens, Herman, Van Der Wijngaart, Wouter, 2013. Active liquid degassing in microfluidic systems. *Lab Chip* 13 (22), 4366–4373.
- Kjeang, Erik, 2014. *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*.
- Kuriyama, Reiko, Nakagawa, Tomotaka, Tatsumi, Kazuya, Nakabe, Kazuyoshi, 2021. Two-dimensional fluid viscosity measurement in microchannel flow using fluorescence polarization imaging. *Meas. Sci. Technol.* 32 (9), 095402.
- Lafargue-Tallet, Thomas, Vaucelle, Romain, Caliot, Cyril, Aouali, Abderezak, Abisset-Chavanne, Emmanuelle, Sommier, Alain, Peiffer, Raymond, Pradere, Christophe, 2022. Active thermo-reflectometry for absolute temperature measurement by infrared thermography on specular materials. *Sci. Rep.* 12 (1), 1–19.
- Lehtihet, M., Abisset, E., Chevalier, S., Sommier, A., Pradere, C., Leng, J., 2020. Thermospectroscopic infrared imaging of a confined drying process. *Chem. Eng. J.* 403, 126167. jan 2021.
- Longworth, L.G., 1954. Temperature dependence of diffusion in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 58 (9), 770–773.
- Miralles, Vincent, Huerre, Axel, Malloggi, Florent, Jullien, Marie-caroline, 2013. A review of heating and temperature control in microfluidic systems: techniques and applications. *Diagnostics*, 33–67.
- Nasharudin, M.N., Kamarudin, S.K., Hasran, U.A., Masdar, M.S., 2014. Mass transfer and performance of membrane-less micro fuel cell: a review. *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2), 1039–1055.

- Oelkers, Eric H., 1991. Calculation of diffusion coefficients for aqueous organic species at temperatures from 0 to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (12), 3515–3529.
- Orsi, Gianni, Roudgar, Mina, Brunazzi, Elisabetta, Galletti, Chiara, Mauri, Roberto, 2013. Water-ethanol mixing in T-shaped microdevices. *Chem. Eng. Sci.* 95, 174–183.
- Ozaki, Yukihiro, 2021. Infrared spectroscopy—mid-infrared, near-infrared, and far-infrared/Terahertz spectroscopy. *Anal. Sci.* 37 (9), 1193–1212.
- Pereiro, Iago, Khartchenko, Anna Fomitcheva, Petrini, Lorenzo, Kaigala, Govind V., 2019. Nip the bubble in the bud: a guide to avoid gas nucleation in microfluidics. *Lab Chip* 19 (14), 2296–2314.
- Perro, Adeline, Lebourdon, Gwenaelle, Henry, Sarah, Lecomte, Sophie, Servant, Laurent, Marre, Samuel, 2016. Combining microfluidics and FT-IR spectroscopy: towards spatially resolved information on chemical processes. *React. Chem. Eng.* 1 (6), 577–594.
- Peters, Christine, Wolff, Ludger, Haase, Sandra, Thien, Julia, Brands, Thorsten, Koß, Hans Jürgen, Bardow, André, 2017. Multicomponent diffusion coefficients from microfluidics using Raman microspectroscopy. *Lab Chip* 17 (16), 2768–2776.
- Pradere, C., Hany, C., Toutain, J., Batsale, J.C., 2010. Thermal analysis for velocity, kinetics, and enthalpy reaction measurements in microfluidic devices. *Exp. Heat Transf.* 23 (1), 44–62.
- Roger, Kevin, Atasi, Omer, Lalanne, Benjamin, 2023. Measuring mutual diffusion coefficients in aqueous binary mixtures with unidimensional drying cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2), 994–998.
- Srisa-Art, Monpichar, Furutani, Yuji, 2016. Simple and rapid fabrication of PDMS microfluidic devices compatible with FTIR microspectroscopy. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 89 (2), 195–202.
- Uema, Takato, Ohata, Toshiya, Washizuka, Yutaka, Nakanishi, Ryo, Kawashima, Daisuke, Kakuta, Naoto, 2021. Near-infrared imaging in a microfluidic channel of aqueous acid–base reactions. *Chem. Eng. J.* 403 (July 2020), 126338.
- Whitesides, George M., 2006. The origins and the future of microfluidics. *Nature* 442 (7101), 368–373.
- Yamashita, Hiroki, Kakuta, Naoto, Kawashima, Daisuke, Yamada, Yukio, 2018. Measurement of temperature-dependent diffusion coefficients of aqueous solutions by near-infrared simultaneous imaging of temperature and concentration. *Biomed. Phys. Eng. Exp.* 4 (3).
- Yan, Zifei, Tian, Jiaxin, Du, Chencan, Deng, Jian, Luo, Guangsheng, 2022. Reaction kinetics determination based on microfluidic technology. *Chin. J. Chem. Eng.* 41, 49–72.

Calculs des surpotentiels à l'anode et à la cathode

Le calcul des surpotentiels η est effectué en considérant la répartition des potentiels illustrée Figure B.1.



$$\eta_a = -\Delta E_{ce} - E_a^0$$

$$\eta_c = E_c^0 - (\Delta E_{we}) - \Delta E_{ce}$$

FIGURE B.1 – Répartition des potentiels d'une PCM. S1, S2 et S3 sont les connexions physiques entre la PCM et le potentiostat.

E_a^0 et E_c^0 sont les potentiels d'équilibre de l'anode et de la cathode. ΔE_{ce} est la différence de potentiel entre la contre-électrode (ici l'anode) et l'électrode de référence. ΔE_{we} est la différence de potentiel entre l'électrode de travail (ici la cathode) et l'électrode de référence. η_a et η_c sont respectivement les surpotentiels anodique et cathodique.

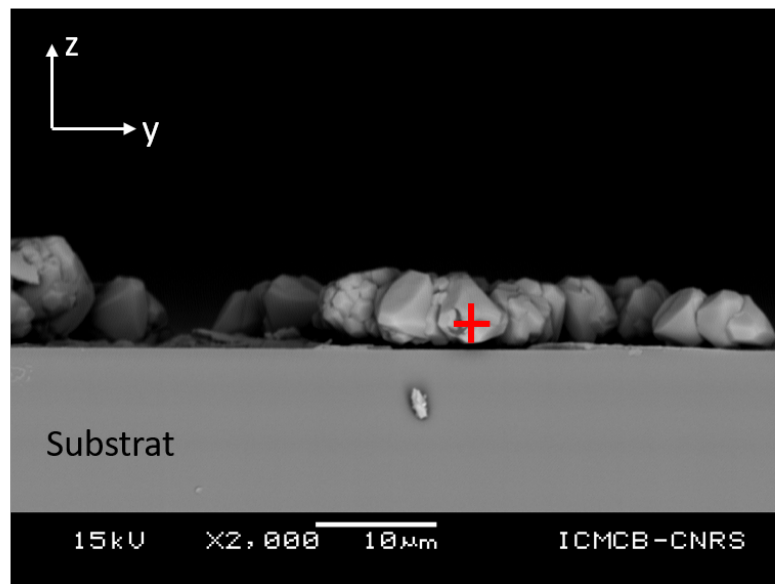
Etude postmortem de la surface de l'électrode

Dans le Chapitre 3, il a été mis en évidence que les performances de la PCM étaient fortement limitées par la formation de particules d'oxyde de manganèse. Ces précipités provoquent une chute de potentiel à la cathode et peuvent également venir perturber l'écoulement.

A la fin d'une campagne de test, une PCM a été désassemblée afin d'étudier la surface des électrodes au MEB. L'étude *post mortem* des PCM a été effectuée à l'ICMCB. Grâce à une analyse chimique par EDX présentée Figure C.1, nous avons pu identifier des particules d'oxyde de manganèse. Comme le montre la Figure C.2, bien que la puce ait été rincée après utilisation, on observe des particules d'oxyde de manganèse à la surface du platine. Ces petites particules obstruent les sites réactionnels de la PCM et entraînent donc une diminution des performances.

Les clichés de la tranche de la cathode ont également permis de vérifier que le dépôt de platine était toujours présent à la surface du substrat. La Figure C.3 présente les résultats de l'analyse.

a)



b)

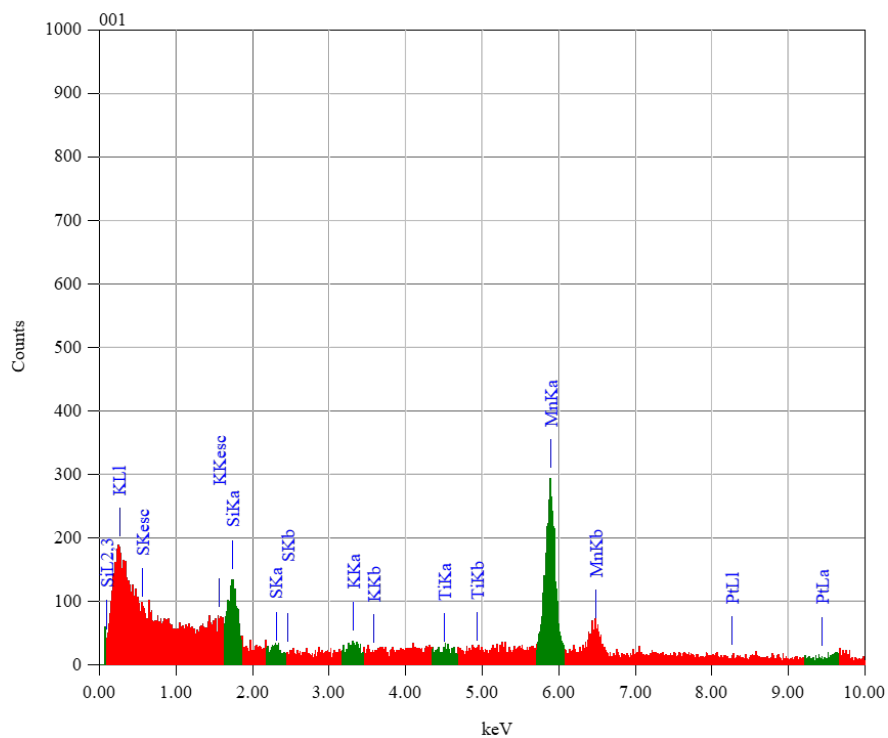


FIGURE C.1 – a) Cliché MEB par SEI de la tranche de la cathode. b) L'analyse EDX associée au marqueur rouge du cliché MEB permet de mettre en évidence la présence de manganèse à la surface de l'électrode.

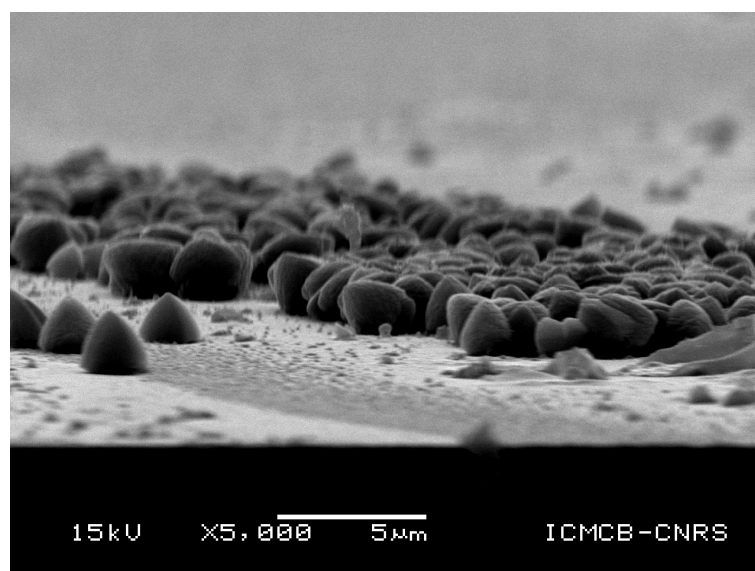
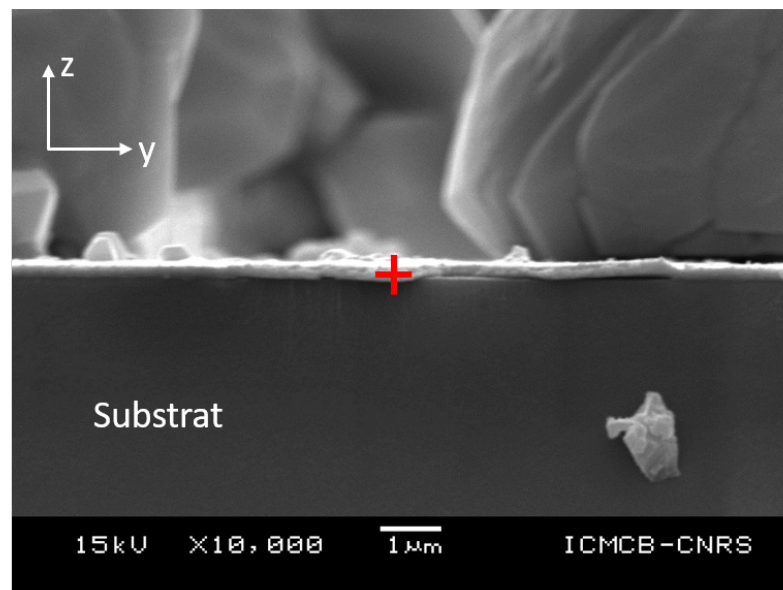


FIGURE C.2 – Cliché MEB par SEI.

a)



b)

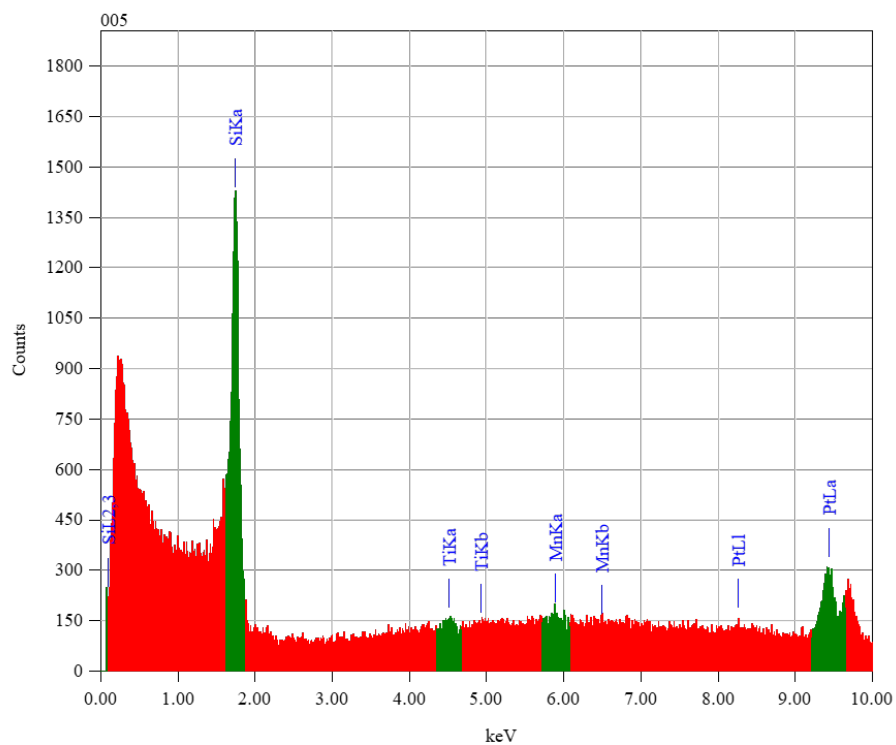


FIGURE C.3 – a) Cliché MEB par SEI de la tranche de la cathode. b) Analyse de la couche mise en évidence par le marqueur rouge sur la Figure C.3 a). Cette couche correspond au platine qui sert de catalyseur dans la PCM.

Champ de concentration pour $I=40\text{ }\mu\text{A}$

Champ de concentration mesuré dans la PCM pour une courant de $40\text{ }\mu\text{A}$. La zone imagée correspond au début de l'électrode.

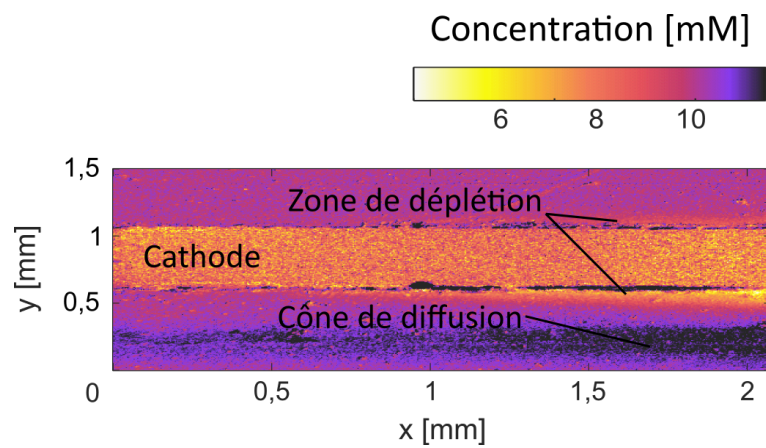


FIGURE D.1 – Champ de concentration observé en régime permanent lorsque la PCM produit $40\text{ }\mu\text{A}$.

Transformées de Laplace inverse

L'algorithme d'inversion habituellement utilisée pour effectuer la transformée inverse de Laplace est la méthode de Gaver-Stefest. Cependant, la méthode de Stehfest, n'est pas efficace pour l'inversion aux grandes distances (on parle habituellement de temps longs mais dans notre cas l'inversion est effectuée sur la composante spatiale x). Ainsi, comme mentionné par Maillet et al. [110], dans le cas d'une fonction périodique, il est préférable d'utiliser un algorithme d'inversion basée sur la méthode de Fourier-Mellin. Afin de d'illustrer ce propos, la solution analytique a été inversée avec les deux méthodes. Sur la Figure E.1, les résultats ont ensuite été comparés avec une étude numérique effectuée sur COMSOL.

Comme on peut le remarquer, le profil de concentration obtenu avec la méthode de Fourier-Mellin retrace bien de profil de concentration en régime périodique. Lorsque l'algorithme de Gaver-Stefest est utilisé, on remarque que dès la première oscillation le profil de l'amplitude de concentration n'est pas celui attendu.

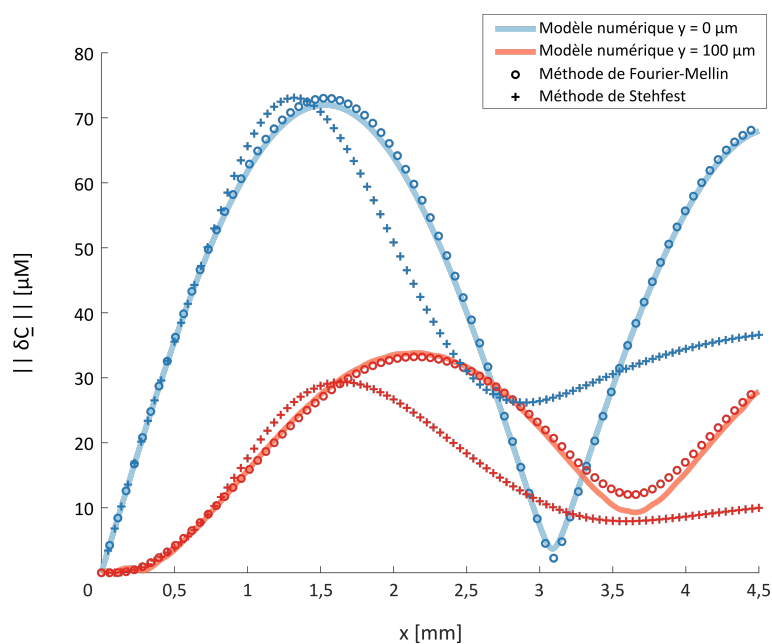


FIGURE E.1 – Comparaison des méthodes d’inversion pour une fonction périodique. Les amplitudes de concentration sont calculées à l’aide du modèle numérique pour deux positions. La position $y=0\text{ }\mu\text{m}$ correspond au profil au bord de l’électrode et la position $y=100\text{ }\mu\text{m}$ correspond au profil à $100\text{ }\mu\text{m}$ du bord de l’électrode.

Modulation de la concentration à 40 mHz et 60 mHz

De la même manière que pour les résultats présentés à 20 mHz dans le document principal, les signaux des Figures F.2 et F.3 correspondent à la moyenne du signal de la zone représentée en rouge sur la Figure F.1.

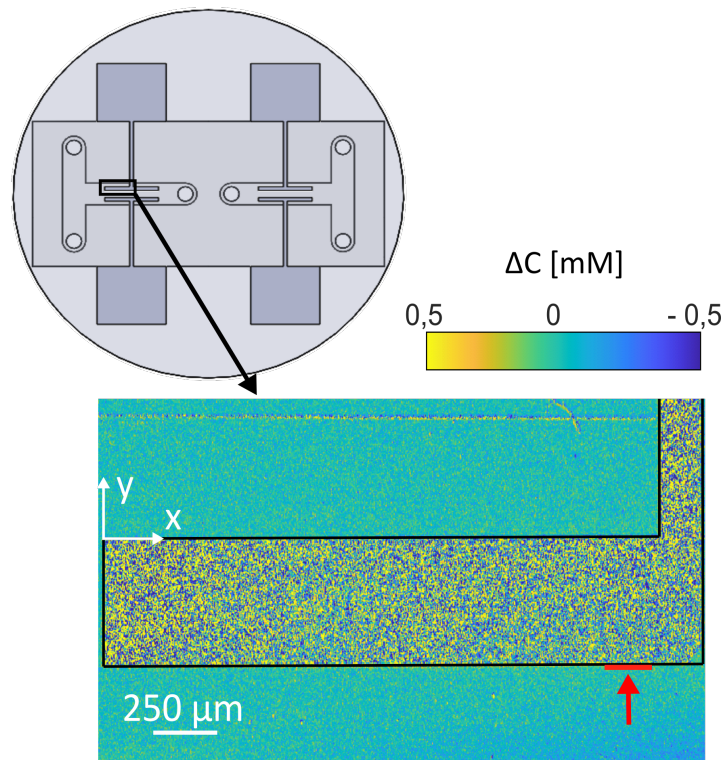


FIGURE F.1 – Zone spatiale considérée pour la moyenne du signal temporel.

Les résultats des variations temporelles du champ de concentration à 40 et 60 mHz sont présentées sur les Figures F.2 a) et F.3 a). La transformée de Fourier associée à ce signal

est présentée sur les Figures F.2 b) et F.3 b).

Lorsque que l'on soustrait la composante continue, le signal temporel est centré autour de zéro (cf Figure F.2 c) et Figure F.3 c)) et l'amplitude de la concentration à la fréquence de modulation est clairement identifiable sur le spectre dans l'espace de Fourier comme le montrent les Figures F.2 d) et Figure F.3 d).

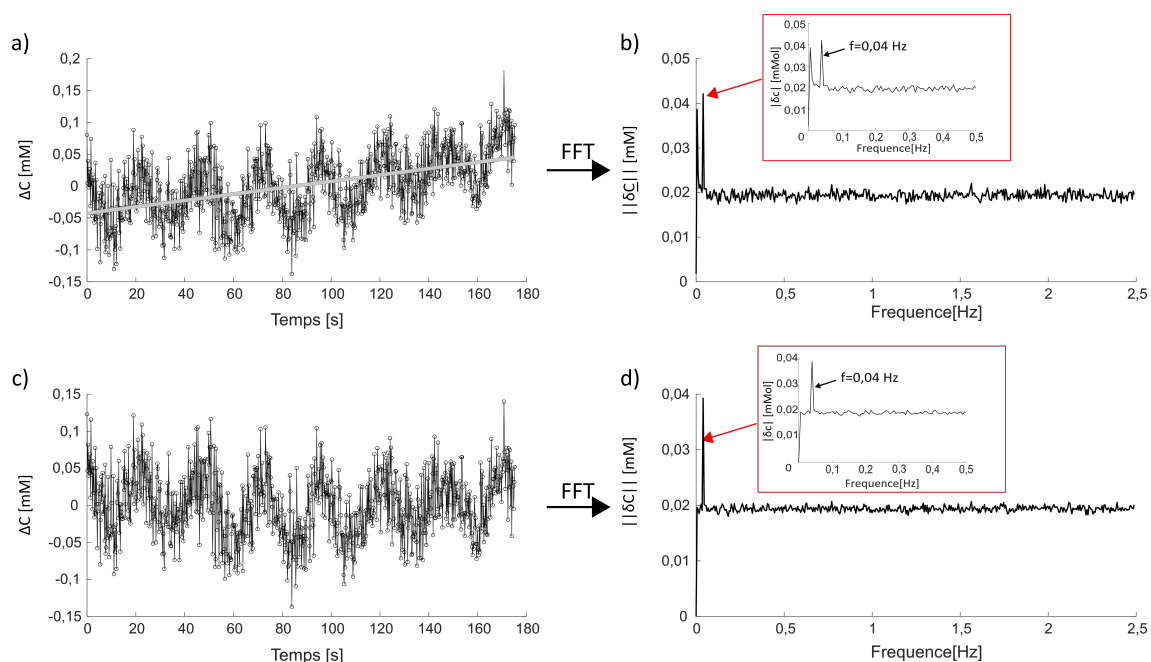


FIGURE F.2 – a) Variation de l'amplitude de modulation au cours du temps pour une fréquence de modulation de 40 mHz. La droite grise représente la composante continue qui s'ajoute au signal à cause de la création d'oxyde de manganèse. b) Spectre associé au signal temporel avec la composante continue. c) Signal temporel auquel on a retiré la composante continue. Le spectre associé est donnée en d).

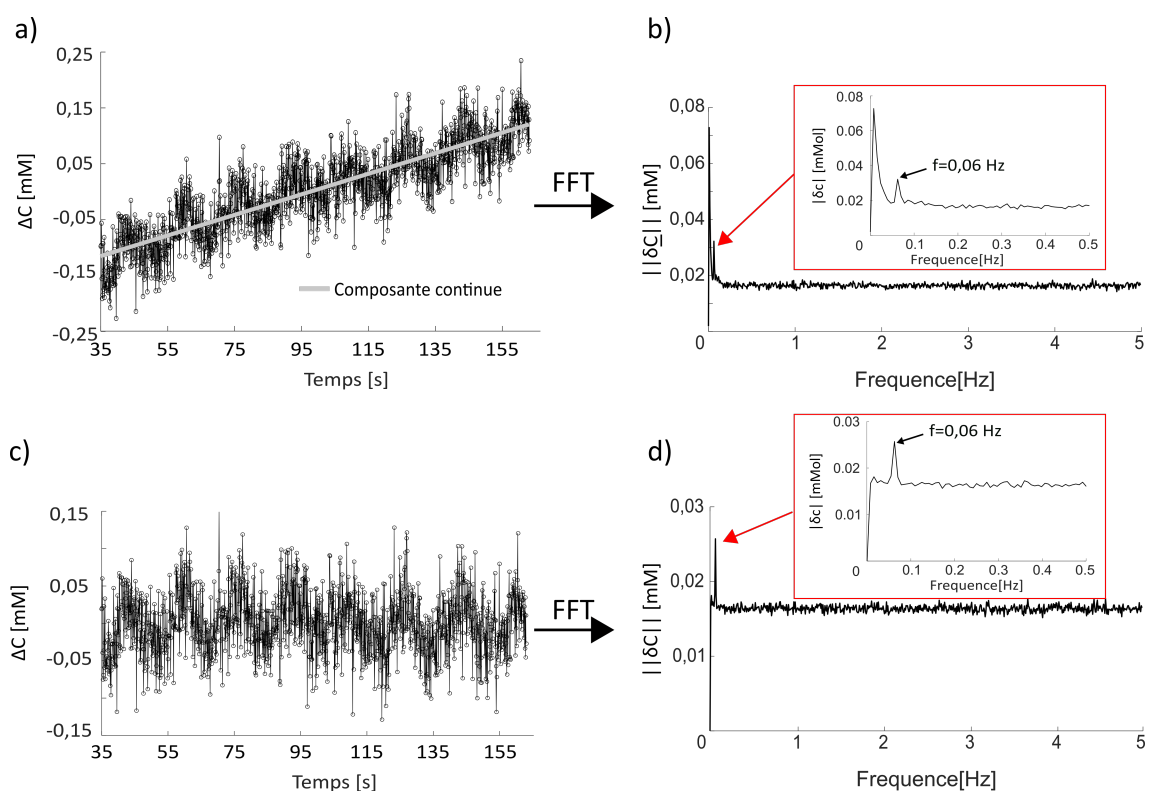


FIGURE F.3 – a) Variation de l'amplitude de modulation au cours du temps pour une fréquence de modulation de 60 mHz. b) Spectre associé au signal temporel avec la composante continue. c) Signal temporel auquel on a retiré la composante continue. Le spectre associé est donnée en d).

Bibliographie

- [1] Y. Wang, S. Luo, H. Y. Kwok, W. Pan, Y. Zhang, X. Zhao, and D. Y. Leung, “Microfluidic fuel cells with different types of fuels : A prospective review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 141, no. June 2020, 2021.
- [2] A. Bonnefont, F. Argoul, and M. Z. Bazant, “Analysis of diffuse-layer effects on time-dependent interfacial kinetics,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, no. 1-2, pp. 52–61, 2001.
- [3] E. Kjeang, N. Djilali, and D. Sinton, “Microfluidic fuel cells : A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 186, pp. 353–369, jan 2009.
- [4] M. Garcia, A. Sommier, D. Michau, G. Clisson, J.-c. Batsale, and S. Chevalier, “Imaging concentration fields in microfluidic fuel cells as a mass transfer characterization platform,” *Electrochimica Acta*, vol. 460, p. 142489, aug 2023.
- [5] C. Hany, H. Lebrun, C. Pradere, J. Toutain, and J.-C. Batsale, “Thermal analysis of chemical reaction with a continuous microfluidic calorimeter,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, pp. 814–822, jun 2010.
- [6] C. Ravey, C. Pradere, N. Regnier, and J.-C. Batsale, “New temperature field processing from IR camera for velocity, thermal diffusivity and calorimetric non-intrusive measurements in microfluidics systems,” *Quantitative InfraRed Thermography Journal*, vol. 9, pp. 79–98, jun 2012.
- [7] C. Pradere, M. Joanicot, J.-C. Batsale, J. Toutain, and C. Gourdon, “Processing of temperature field in chemical microreactors with infrared thermography,” *Quantitative InfraRed Thermography Journal*, vol. 3, pp. 117–135, jun 2006.
- [8] M. Romano, C. Pradere, J. Toutain, C. Hany, and J. C. Batsale, “Quantitative thermal analysis of heat transfer in liquid–liquid biphasic millifluidic droplet flows,” *Quantitative InfraRed Thermography Journal*, vol. 11, pp. 134–160, jul 2014.

- [9] S. Chevalier, J.-N. Tourvieille, A. Sommier, J.-C. Batsale, B. Beccard, and C. Pradère, “Thermal Camera-Based Fourier Transform Infrared Thermospectroscopic Imager,” *Applied Spectroscopy*, vol. 75, pp. 462–474, apr 2021.
- [10] K. Krause, M. Garcia, D. Michau, G. Clisson, B. Billinghamurst, J.-L. Battaglia, and S. Chevalier, “Probing membrane hydration in microfluidic polymer electrolyte membrane electrolyzers via operando synchrotron Fourier-transform infrared spectroscopy,” *Lab on a Chip*, vol. 23, no. 18, pp. 4002–4009, 2023.
- [11] S. Chevalier, J.-N. Tourvieille, A. Sommier, and C. Pradère, “Infrared thermospectroscopic imaging of heat and mass transfers in laminar microfluidic reactive flows,” *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 8, p. 100166, nov 2021.
- [12] J. W. Lee, M.-A. Goulet, and E. Kjeang, “Microfluidic redox battery,” *Lab on a Chip*, vol. 13, no. 13, p. 2504, 2013.
- [13] S. M. J. Zaidi and M. A. Rauf, “Fuel Cell Fundamentals,” in *Polymer Membranes for Fuel Cells*, pp. 1–6, Boston, MA : Springer US, 2008.
- [14] O. A. Ibrahim, M. Navarro-Segarra, P. Sadeghi, N. Sabaté, J. P. Esquivel, and E. Kjeang, “Microfluidics for Electrochemical Energy Conversion,” *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 7, pp. 7236–7266, 2022.
- [15] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, “Chapter 3 : Fuel Cell Reaction Kinetics,” *Fuel Cell Fundamentals*, pp. 77–116, 2016.
- [16] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, *Electrochimie Des concepts aux applications*. 2019.
- [17] W. Fawcett, “Double layer effects in the electrode kinetics of amalgam formation reactions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 310, pp. 13–25, jul 1991.
- [18] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari, “Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems,” *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 70, no. 2, p. 24, 2004.
- [19] E. V. Dydek, B. Zaltzman, I. Rubinstein, D. S. Deng, A. Mani, and M. Z. Bazant, “Overlimiting current in a microchannel,” *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 11, pp. 1–5, 2011.
- [20] W. A. Braff, C. R. Buie, and M. Z. Bazant, “Boundary Layer Analysis of Membraneless Electrochemical Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 11, pp. A2056—A2063, 2013.
- [21] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckowski, and P. J. A. Kenis, “Microfluidic fuel cell based on laminar flow,” *Journal of Power Sources*, vol. 128, no. 1, pp. 54–60, 2004.

-
- [22] M. N. Nasharudin, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, and M. S. Masdar, "Mass transfer and performance of membrane-less micro fuel cell : A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 1039–1055, 2014.
- [23] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*. 2014.
- [24] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, and G. M. Whitesides, "Membraneless Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 12930–12931, nov 2002.
- [25] J. W. Lee and E. Kjeang, "Nanofluidic fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 242, pp. 472–477, 2013.
- [26] M.-A. Goulet, O. A. Ibrahim, W. H. Kim, and E. Kjeang, "Maximizing the power density of aqueous electrochemical flow cells with in operando deposition," *Journal of Power Sources*, vol. 339, pp. 80–85, jan 2017.
- [27] E. Kjeang, B. T. Proctor, A. G. Brolo, D. A. Harrington, N. Djilali, and D. Sinton, "High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 15, pp. 4942–4946, 2007.
- [28] E. Kjeang, J. McKechnie, D. Sinton, and N. Djilali, "Planar and three-dimensional microfluidic fuel cell architectures based on graphite rod electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 168, no. 2, pp. 379–390, 2007.
- [29] L. Li, G. Nikiforidis, M. K. Leung, and W. A. Daoud, "Vanadium microfluidic fuel cell with novel multi-layer flow-through porous electrodes : Model, simulations and experiments," *Applied Energy*, vol. 177, pp. 729–739, sep 2016.
- [30] S. Moore, D. Sinton, and D. Erickson, "A plate-frame flow-through microfluidic fuel cell stack," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9481–9487, 2011.
- [31] R. P. Dowd, A. Verma, Y. Li, D. Powers, R. Wycisk, P. N. Pintauro, and T. Van Nguyen, "A Hydrogen-Vanadium Reversible Fuel Cell Crossover Study," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 14, pp. F1608–F1614, 2017.
- [32] S. M. Mitrovski, L. C. C. Elliott, and R. G. Nuzzo, "Microfluidic Devices for Energy Conversion : Planar Integration and Performance of a Passive, Fully Immersed H₂ O₂ Fuel Cell," *Langmuir*, vol. 20, pp. 6974–6976, aug 2004.
- [33] J. L. Cohen, D. J. Volpe, D. A. Westly, A. Pechenik, and H. D. Abruña, "A Dual Electrolyte H₂ /O₂ Planar Membraneless Microchannel Fuel Cell System with Open Circuit Potentials in Excess of 1.4 V," *Langmuir*, vol. 21, pp. 3544–3550, apr 2005.
- [34] S. M. Mitrovski and R. G. Nuzzo, "A passive microfluidic hydrogen–air fuel cell with exceptional stability and high performance," *Lab on a Chip*, vol. 6, no. 3, p. 353, 2006.

- [35] W. A. Braff, M. Z. Bazant, and C. R. Buie, “Membrane-less hydrogen bromine flow battery,” *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, p. 2346, 2013.
- [36] S. Hashemi, M. Neuenschwander, P. Hadikhani, M. Modestino, and D. Psaltis, “Membrane-less micro fuel cell based on two-phase flow,” *Journal of Power Sources*, vol. 348, pp. 212–218, apr 2017.
- [37] Y. Wang, D. Y. Leung, J. Xuan, and H. Wang, “A vapor feed methanol microfluidic fuel cell with high fuel and energy efficiency,” *Applied Energy*, vol. 147, pp. 456–465, jun 2015.
- [38] W. Sung and J.-W. Choi, “A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution,” *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 198–208, oct 2007.
- [39] A. Hollinger and P. Kenis, “Manufacturing all-polymer laminar flow-based fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 486–493, oct 2013.
- [40] W. Huo, Y. Zhou, H. He, F. Sun, Z. Zou, and H. Yang, “Rapid, simple and low cost fabrication of a microfluidic direct methanol fuel cell based on polydimethylsiloxane,” *Microsystem Technologies*, vol. 20, pp. 493–498, mar 2014.
- [41] Y. Wang, D. Y. Leung, J. Xuan, and H. Wang, “A vapor feed methanol microfluidic fuel cell with high fuel and energy efficiency,” *Applied Energy*, vol. 147, pp. 456–465, jun 2015.
- [42] J. Abrego-Martínez, A. Moreno-Zuria, Y. Wang, F. Cuevas-Muñiz, L. Arriaga, S. Sun, and M. Mohamedi, “Fabrication and evaluation of passive alkaline membraneless microfluidic DMFC,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 21969–21975, aug 2017.
- [43] F. R. Brushett, R. S. Jayashree, W.-p. Zhou, and P. J. A. Kenis, “Electrochimica Acta Investigation of fuel and media flexible laminar flow-based fuel cells,” vol. 54, pp. 7099–7105, 2009.
- [44] R. S. Jayashree, D. Egas, J. S. Spendelow, D. Natarajan, L. J. Markoski, and P. J. A. Kenis, “Air-Breathing Laminar Flow-Based Direct Methanol Fuel Cell with Alkaline Electrolyte,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, no. 5, p. A252, 2006.
- [45] E. R. Choban, P. Waszczuk, and P. J. A. Kenis, “Characterization of Limiting Factors in Laminar Flow-Based Membraneless Microfuel Cells,” pp. 348–352, 2005.
- [46] I. B. Sprague, P. Dutta, and S. Ha, “Characterization of a membraneless direct-methanol micro fuel cell,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A : Journal of Power and Energy*, vol. 223, pp. 799–808, nov 2009.

-
- [47] W. Huo, H. He, and F. Sun, "Microfluidic direct methanol fuel cell by electrophoretic deposition of platinum/carbon nanotubes on electrode surface," *International Journal of Energy Research*, vol. 39, pp. 1430–1436, aug 2015.
- [48] J. C. Shyu, P. Y. Wang, C. L. Lee, S. C. Chang, T. S. Sheu, C. H. Kuo, K. L. Huang, and Z. Y. Yang, "Fabrication and test of an air-breathing microfluidic fuel cell," *Energies*, vol. 8, no. 3, pp. 2082–2096, 2015.
- [49] E. Kjeang, A. G. Brolo, D. A. Harrington, N. Djilali, and D. Sinton, "Hydrogen Peroxide as an Oxidant for Microfluidic Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 12, p. B1220, 2007.
- [50] J. L. Cohen, D. A. Westly, A. Pechenik, and H. D. Abruña, "Fabrication and preliminary testing of a planar membraneless microchannel fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 139, pp. 96–105, jan 2005.
- [51] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., L. A. Godinez, and L. Arriaga, "Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 1862–1865, apr 2010.
- [52] R. S. Jayashree, S. K. Yoon, F. R. Brushett, P. O. Lopez-Montesinos, D. Natarajan, L. J. Markoski, and P. J. A. Kenis, "On the performance of membraneless laminar flow-based fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3569–3578, 2010.
- [53] S. A. M. Shaegh, N. T. Nguyen, and S. H. Chan, "An air-breathing microfluidic formic acid fuel cell with a porous planar anode : Experimental and numerical investigations," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 20, no. 10, pp. 1–21, 2010.
- [54] J. I. Hur and C.-J. Kim, "Miniature fuel-cell system complete with on-demand fuel and oxidant supply," *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 916–921, jan 2015.
- [55] E. Ortiz-Ortega, M. A. Goulet, J. W. Lee, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, E. Kjeang, J. Ledesma-García, and L. G. Arriaga, "A nanofluidic direct formic acid fuel cell with a combined flow-through and air-breathing electrode for high performance," *Lab on a Chip*, vol. 14, no. 24, pp. 4596–4598, 2014.
- [56] P. López-Montesinos, N. Yossakda, A. Schmidt, F. Brushett, W. Pelton, and P. Kenis, "Design, fabrication, and characterization of a planar, silicon-based, monolithically integrated micro laminar flow fuel cell with a bridge-shaped microchannel cross-section," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 4638–4645, may 2011.
- [57] H. B. Park, K. H. Lee, and H. J. Sung, "Performance of H-shaped membraneless micro fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 266–271, mar 2013.

- [58] C. Liu, H. Liu, and L. Liu, "Potassium Permanganate as an Oxidant for a Microfluidic Direct Formate Fuel Cell," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 14, pp. 4557–4570, may 2019.
- [59] S. You, Q. Zhao, J. Zhang, J. Jiang, and S. Zhao, "A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1409–1415, 2006.
- [60] A. Jindal, S. Basu, N. Chauhan, T. Ukai, D. S. Kumar, and K. T. Samudhyatha, "Application of electrospun CNxnanofibers as cathode in microfluidic fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 165–174, 2017.
- [61] M. Tanveer, E. S. Lim, and K.-y. Kim, "Effects of channel geometry and electrode architecture on reactant transportation in membraneless microfluidic fuel cells : A review," *Fuel*, vol. 298, no. April, p. 120818, 2021.
- [62] I. H. Hanapi, S. K. Kamarudin, A. M. Zainoodin, and U. A. Hasran, "Membraneless micro fuel cell system design and performance : An overview," *International Journal of Energy Research*, vol. 43, no. 15, pp. 8956–8972, 2019.
- [63] J. C. Shyu, C. L. Huang, T. S. Sheu, and H. Ay, "Experimental study of direct hydrogen peroxide microfluidic fuel cells," *Micro and Nano Letters*, vol. 7, no. 8, pp. 740–743, 2012.
- [64] S. H. Lee and Y. Ahn, "A laminar flow-based single stack of flow-over planar microfluidic fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 351, pp. 67–73, 2017.
- [65] M. Togo, A. Takamura, T. Asai, H. Kaji, and M. Nishizawa, "An enzyme-based microfluidic biofuel cell using vitamin K3-mediated glucose oxidation," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 4669–4674, apr 2007.
- [66] S. A. Mousavi Shaegh, N. T. Nguyen, and S. H. Chan, "A review on membraneless laminar flow-based fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 9, pp. 5675–5694, 2011.
- [67] E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, N. Djilali, and D. Sinton, "A microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 12, pp. 4000–4006, 2008.
- [68] A. Bazylak, D. Sinton, and N. Djilali, "Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells : A computational study," *Journal of Power Sources*, vol. 143, pp. 57–66, apr 2005.
- [69] A. Perro, G. Lebourdon, S. Henry, S. Lecomte, L. Servant, and S. Marre, "Combining microfluidics and FT-IR spectroscopy : Towards spatially resolved information on chemical processes," *Reaction Chemistry and Engineering*, vol. 1, no. 6, pp. 577–594, 2016.

-
- [70] P. Zhou, H. He, H. Ma, S. Wang, and S. Hu, "A Review of Optical Imaging Technologies for Microfluidics," *Micromachines*, vol. 13, no. 2, 2022.
- [71] A. F. Chrimes, K. Khoshmanesh, P. R. Stoddart, A. Mitchell, and K. Kalantar-Zadeh, "Microfluidics and raman microscopy : Current applications and future challenges," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 13, pp. 5880–5906, 2013.
- [72] G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 368–373, 2006.
- [73] C. Peters, L. Wolff, S. Haase, J. Thien, T. Brands, H.-J. Koß, and A. Bardow, "Multicomponent diffusion coefficients from microfluidics using Raman microspectroscopy," *Lab on a Chip*, vol. 17, no. 16, pp. 2768–2776, 2017.
- [74] G. Orsi, M. Roudgar, E. Brunazzi, C. Galletti, and R. Mauri, "Water-ethanol mixing in T-shaped microdevices," *Chemical Engineering Science*, vol. 95, pp. 174–183, 2013.
- [75] M. Garcia, A. Sommier, T. Lafargue-Tallet, G. Clisson, J.-C. Batsale, and S. Chevalier, "Interdiffusion measurements in thermally controlled microchannel using infrared spectroscopic imaging," *Chemical Engineering Science*, vol. 282, p. 119136, dec 2023.
- [76] J. Aubin, M. Ferrando, and V. Jiricny, "Current methods for characterising mixing and flow in microchannels," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 6, pp. 2065–2093, 2010.
- [77] L. Wei, W. Yan, and D. Ho, "Recent advances in fluorescence lifetime analytical microsystems : Contact optics and CMOS time-resolved electronics," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 12, 2017.
- [78] D. Măriuța, L. Baldas, S. Colin, S. L. Calvé, J. G. Korvink, and J. J. Brandner, "Prototyping a Microfluidic Sensor for Real-Time Detection of Airborne Formaldehyde," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 11, pp. 23–28, feb 2020.
- [79] D. Fratantonio, M. Rojas-Cárdenas, C. Barrot, L. Baldas, and S. Colin, "Velocity measurements in channel gas flows in the slip regime by means of molecular tagging velocimetry," *Micromachines*, vol. 11, no. 4, 2020.
- [80] Y. S. Zhang, J. Ribas, A. Nadhman, J. Aleman, Š. Selimović, S. Cai Leshner-Perez, T. Wang, V. Manoharan, S.-R. Shin, A. Damilano, N. Annabi, R. Dokmeci, S. Takayama, and A. Khademhosseini, "A Cost-Effective Fluorescence Mini-Microscope with Adjustable Magnifications for Biomedical Applications HHS Public Access," *Lab Chip*, vol. 15, no. 18, pp. 3661–3669, 2015.

- [81] C. T. Culbertson, S. C. Jacobson, and J. Michael Ramsey, “Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices,” *Talanta*, vol. 56, no. 2, pp. 365–373, 2002.
- [82] J. B. Salmon, A. Ajdań, P. Tabeling, L. Servant, D. Talaga, and M. Joanicot, “In situ Raman imaging of interdiffusion in a microchannel,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 9, pp. 1–3, 2005.
- [83] C. Loussert, A. Bouchaudy, and J.-B. Salmon, “Drying dynamics of a charged colloidal dispersion in a confined drop,” *Physical Review Fluids*, vol. 1, no. 8, p. 84201, 2016.
- [84] M. Lehtihet, E. Abisset, S. Chevalier, A. Sommier, C. Pradere, and J. Leng, “Thermospectroscopic infrared imaging of a confined drying process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 403, p. 126167, jan 2021.
- [85] Y. Ozaki, “Infrared Spectroscopy—Mid-infrared, Near-infrared, and Far-infrared/Terahertz Spectroscopy,” *Analytical Sciences*, vol. 37, pp. 1193–1212, sep 2021.
- [86] H. Yamashita, N. Kakuta, D. Kawashima, and Y. Yamada, “Measurement of temperature-dependent diffusion coefficients of aqueous solutions by near-infrared simultaneous imaging of temperature and concentration,” *Biomedical Physics and Engineering Express*, vol. 4, no. 3, 2018.
- [87] T. Uema, T. Ohata, Y. Washizuka, R. Nakanishi, D. Kawashima, and N. Kakuta, “Near-infrared imaging in a microfluidic channel of aqueous acid–base reactions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 403, no. July 2020, p. 126338, 2021.
- [88] P. Tabeling, *Introduction to microfluidics*. 2005.
- [89] T. Gervais and K. F. Jensen, “Mass transport and surface reactions in microfluidic systems,” *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 4, pp. 1102–1121, 2006.
- [90] M. H. V. Werts, V. Raimbault, R. Texier-Picard, R. Poizat, O. Franais, L. Griscorn, and J. R. G. Navarro, “Quantitative full-colour transmitted light microscopy and dyes for concentration mapping and measurement of diffusion coefficients in microfluidic architectures,” *Lab on a Chip*, vol. 12, no. 4, pp. 808–820, 2012.
- [91] D. Broboana, C. Mihai Balan, T. Wohland, and C. Balan, “Investigations of the unsteady diffusion process in microchannels,” *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 9, pp. 1962–1972, 2011.
- [92] Y. Sun, H. Liu, X. Tan, Z. Li, Y. Du, A. Zheng, X. Liu, and N. Peng, “Highly efficient redox reaction between potassium permanganate and 3,3,5,5-tetramethylbenzidine for application in hydrogen peroxide based colorimetric assays,” *RSC Advances*, vol. 9, no. 4, pp. 1889–1894, 2019.

-
- [93] D. Ruppert and M. P. Wand, "Multivariate Locally Weighted Least Squares Regression," *The Annals of Statistics*, vol. 22, pp. 1346–1370, sep 1994.
- [94] N. P. Rice, M. P. De Beer, and M. E. Williamson, "A simple educational method for the measurement of liquid binary diffusivities," *Journal of Chemical Education*, vol. 91, no. 8, pp. 1185–1190, 2014.
- [95] G. Kyriacou, P. Vadgama, and W. Wang, "Characterization of a laminar flow cell for the prevention of biosensor fouling," *Medical Engineering and Physics*, vol. 28, no. 10, pp. 989–998, 2006.
- [96] S.-W. Lee and Y. Ahn, "Influence of electrode groove geometry on the passive control of the depletion layer in microfluidic fuel cells," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 25, p. 127001, dec 2015.
- [97] M. Sun, G. Velve Casquillas, S. Guo, J. Shi, H. Ji, Q. Ouyang, and Y. Chen, "Characterization of microfluidic fuel cell based on multiple laminar flow," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1182–1185, may 2007.
- [98] E. Choban, J. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski, and P. Kenis, "Membraneless laminar flow-based micro fuel cells operating in alkaline, acidic, and acidic/alkaline media," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 5390–5398, sep 2005.
- [99] J. W. Lee, J. K. Hong, and E. Kjeang, "Electrochemical characteristics of vanadium redox reactions on porous carbon electrodes for microfluidic fuel cell applications," *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 430–438, nov 2012.
- [100] M.-H. Chang, F. Chen, and N.-S. Fang, "Analysis of membraneless fuel cell using laminar flow in a Y-shaped microchannel," *Journal of Power Sources*, vol. 159, pp. 810–816, sep 2006.
- [101] A. Shah, H. Al-Fetlawi, and F. Walsh, "Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 1125–1139, jan 2010.
- [102] H. Al-Fetlawi, A. Shah, and F. Walsh, "Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 3192–3205, mar 2010.
- [103] P. Zhi, Z. Liu, K. Jiao, and Q. Du, "Numerical study on the performance of the H-shaped air-breathing microfluidic fuel cell stack," *Electrochimica Acta*, vol. 392, p. 139024, oct 2021.
- [104] "._FTIR Imaging spectroscopie 2012.pdf."
- [105] Y. Wang, D. Y. Leung, H. Zhang, J. Xuan, and H. Wang, "Numerical investigation and optimization of vapor-feed microfluidic fuel cells with high fuel utilization," *Electrochimica Acta*, vol. 261, pp. 127–136, jan 2018.

- [106] O. C. Esan, X. Shi, Z. Pan, X. Huo, L. An, and T. Zhao, “Modeling and Simulation of Flow Batteries,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, pp. 1–42, aug 2020.
- [107] D. Krishnamurthy, E. O. Johansson, J. W. Lee, and E. Kjeang, “Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10019–10031, dec 2011.
- [108] v. L. Graetz, “Über die wärmeleitungsfähigkeit von flüssigkeiten,” *Annalen der Physik*, vol. 261, pp. 337–357, 1885.
- [109] S. Chevalier, “Semianalytical modeling of the mass transfer in microfluidic electrochemical chips,” *Physical Review E*, vol. 104, p. 035110, sep 2021.
- [110] D. Maillet, S. André, J. C. Batsale, A. Degiovanni, and C. Moyne, *Thermal Quadrupoles : Solving the Heat Equation through Integral Transforms*.
- [111] R. S. Jayashree, L. Gancs, E. R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L. J. Markoski, and P. J. A. Kenis, “Air-Breathing Laminar Flow-Based Microfluidic Fuel Cell,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 16758–16759, dec 2005.
- [112] Y. Zhu, Z. Khan, and R. I. Masel, “The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 139, no. 1-2, pp. 15–20, 2005.
- [113] E. Antolini, “Palladium in fuel cell catalysis,” *Energy and Environmental Science*, vol. 2, no. 9, pp. 915–931, 2009.
- [114] K. Jiang, H. X. Zhang, S. Zou, and W. B. Cai, “Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces : From fundamental mechanisms to fuel cell applications,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 38, pp. 20360–20376, 2014.
- [115] K. S. Salloum, J. R. Hayes, C. A. Friesen, and J. D. Posner, “Sequential flow membraneless microfluidic fuel cell with porous electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 243–252, may 2008.
- [116] J. A. Nelder and R. Mead, “A Simplex Method for Function Minimization,” *The Computer Journal*, vol. 7, pp. 308–313, jan 1965.
- [117] “fminsearch documentation Matlab.”
- [118] W. Choi, H.-C. Shin, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and W.-S. Yoon, “Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries,” *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 11, pp. 1–13, feb 2020.
- [119] J. W. Lee and E. Kjeang, “Chip-embedded thin film current collector for microfluidic fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 9359–9367, jun 2012.

-
- [120] B. Chen, D. Y. C. Leung, H. Wang, and J. Xuan, "Scaling Up Microfluidic Aluminum-Air Cell with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Assisted Performance Analysis," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 9, pp. F1032–F1037, 2016.
- [121] Y. Yang, D. Ye, J. Li, X. Zhu, Q. Liao, and B. Zhang, "Biofilm distribution and performance of microfluidic microbial fuel cells with different microchannel geometries," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 35, pp. 11983–11988, 2015.
- [122] B. Zhang, D. D. Ye, J. Li, X. Zhu, and Q. Liao, "Air-breathing microfluidic fuel cells with a cylinder anode operating in acidic and alkaline media," *Electrochimica Acta*, vol. 177, pp. 264–269, 2015.
- [123] W. Schmickler and E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [124] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*. 2008.
- [125] S. M. Rezaei Niya, P. D. Barry, and M. Hoorfar, "Study of crossover and depletion effects in laminar flow-based fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 12112–12119, aug 2014.
- [126] Z. Tang, Q.-A. Huang, Y.-J. Wang, F. Zhang, W. Li, A. Li, L. Zhang, and J. Zhang, "Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance," *Journal of Power Sources*, vol. 468, p. 228361, aug 2020.
- [127] S. M. Rezaei Niya and M. Hoorfar, "Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review," *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 281–293, 2013.
- [128] I. Pivac and F. Barbir, "Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review," *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 112–119, sep 2016.
- [129] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, and C. Moyne, "Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9451–9458, 2011.
- [130] R. Makharia, M. F. Mathias, and D. R. Baker, "Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 5, p. A970, 2005.

- [131] S. K. Roy, M. E. Orazem, and B. Tribollet, “Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 12, p. B1378, 2007.
- [132] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin, “On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Journal of Power Sources*, vol. 253, pp. 381–391, 2014.
- [133] G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas, and S. Didierjean, “A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel : On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve,” *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 13–27, 2012.
- [134] S. Chevalier, J. Olivier, C. Josset, and B. Auvity, “Polymer electrolyte membrane fuel cell operating in stoichiometric regime,” *Journal of Power Sources*, vol. 440, no. July, p. 227100, 2019.
- [135] S. A. Mousavi Shaegh, N.-T. Nguyen, and S. H. Chan, “Air-breathing microfluidic fuel cell with fuel reservoir,” *Journal of Power Sources*, vol. 209, pp. 312–317, jul 2012.
- [136] C. Bourges, *Thermography in semitransparent media based on mid-infrared transmittance*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2023.
- [137] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 2nd ed.
- [138] Zurich Instruments, “Principles of lock-in detection and the state of the art,” 2016.
- [139] “About Lock-In Amplifiers,” 2004.
- [140] H.-b. Noh, P. Chandra, Y.-j. Kim, and Y.-b. Shim, “A Simple Separation Method with a Microfluidic Channel Based on Alternating Current Potential Modulation,” *Analytical Chemistry*, vol. 84, pp. 9738–9744, nov 2012.
- [141] G. Marriott, S. Mao, T. Sakata, J. Ran, D. K. Jackson, C. Petchprayoon, T. J. Gomez, E. Warp, O. Tulyathan, H. L. Aaron, E. Y. Isacoff, and Y. Yan, “Optical lock-in detection imaging microscopy for contrast-enhanced imaging in living cells,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, pp. 17789–17794, nov 2008.
- [142] J. T. Negou, L. A. Avila, X. Li, T. M. Hagos, and C. J. Easley, “Automated Microfluidic Droplet-Based Sample Chopper for Detection of Small Fluorescence Differences Using Lock-In Analysis,” *Analytical Chemistry*, vol. 89, pp. 6153–6159, jun 2017.

- [143] I. C. Samper, S. A. Gowers, M. L. Rogers, D. S. R. Murray, S. L. Jewell, C. Pahl, A. J. Strong, and M. G. Boutelle, “3D printed microfluidic device for online detection of neurochemical changes with high temporal resolution in human brain microdialysate,” *Lab on a Chip*, vol. 19, no. 11, pp. 2038–2048, 2019.
- [144] S. Chevalier, J.-N. Tourvieille, A. Sommier, J.-C. Batsale, B. Beccard, and C. Pradère, “Thermal Camera-Based Fourier Transform Infrared Thermospectroscopic Imager,” *Applied Spectroscopy*, vol. 75, no. 4, pp. 462–474, 2021.

Table des figures

1.1	Nombre de publications recensées par an sur Google Scholar à partir des mots clés "microfluidic fuel cell", "membraneless fuel cell" et "laminar fuel cell". La figure est extraite de la revue de littérature présenté par Wang et al. en 2021 [1].	4
1.2	Schéma d'une PCM.	5
1.3	Schéma d'une courbe de polarisation	6
1.4	Évolution des surtensions cathodique η_c et anodique η_a depuis leur potentiel de références E_c^0 et E_a^0 . Le potentiel de la pile E_{pile} correspond à la différence de potentiel $E_c - E_a$	8
1.5	Représentation de la double couche électrochimique dans le modèle de Stern. Une couche compacte de type Helmholtz (C_H) est observée proche de l'électrode et une autre couche plus diffusive de type Gouy-Chapman (C_{GC}) s'étend plus loin dans le canal jusqu'à ce que le potentiel devienne uniforme. La double couche s'étend sur une longueur caractéristique dite de Debye λ_D . Dans le cas d'une distance inter-électrode de 1 cm, $\lambda_D < 100$ nm [2].	10
1.6	a) Cône de diffusion qui se différencie des zones de déplétion. b) Lorsque le débit diminue, le cône de diffusion ainsi que les zones de déplétion s'élargissent et peuvent entrer en contact entraînant le phénomène de crossover	11
1.7	Schéma des principales architectures utilisées pour les PCM. a) Électrodes en bas du canal. b) Électrodes sur les côtés du canal. c) Électrodes poreuses en bas du canal, d) Configuration en F, les électrodes sont en haut et en bas du canal. e) Configuration en F avec une électrode poreuse pour faciliter la circulation de O_2 . f) Configuration dite "flow through" circulation des fluides au travers des électrodes poreuses [3]	16
2.1	Illustration du phénomène de d'inter-diffusion dans un canal microfluidique	22
2.2	Schéma de la géométrie utilisée pour la modélisation du problème d'inter-diffusion.	25
2.3	Cartographie du champ de concentration normalisé. Les vecteurs représentent le champ de vitesse local dans le canal.	27
2.4	Coupes verticales des champs de concentration obtenus via la simulation sur COMSOL. Les champs de concentration sont donnés pour trois positions x du canal et sont accompagnées du profil de concentration suivant la direction z pour y=1,5 cm.	28

2.5	Comparaison des profils de concentration obtenus avec le modèle COMSOL et la solution analytique. Les profils de concentration sont tracés selon la direction y et pour trois positions x dans le canal.	29
2.6	Schéma du processus de microfabrication utilisé pour la fabrication de deux micro canaux en forme de T sur un substrat en verre. a) Dépôt de résine. b) Insolation. c) Développement au PGMEA. d) Fabrication du timbre de PDMS. e) Timbre de PDMS avec les entrées et sorties. d) Timbre de PDMS collé sur le substrat en verre grâce au traitement plasma.	30
2.7	Schéma du banc expérimental pour l'imagerie spectroscopique. a) LED blanche. b) Filtre passe-bande $\lambda = 540 \pm 5$ nm. c) Support sur mesure pour la puce microfluidique. d) Lentilles convergentes. e) Miroir à 90° . f) Diaphragme à iris. g) Caméra CMOS. h) Pousse seringue.	32
2.8	Cellule Omni-cell utilisée pour la calibration du banc de spectroscopie. La cellule contient deux fenêtres en verre qui sont séparées par un spacer de taille réglable.	33
2.9	Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de permanganate de potassium. Le trajet optique l est de $100 \mu\text{m}$	34
2.10	a) Champ de concentration normalisé dans la zone mis en évidence par le rectangle noir de la puce microfluidique. b) Profils du champs de concentration normalisés pour 3 positions dans le canal. Les positions des profils sont données en prenant $x=0$ la paroi du canal. Le débit à chaque entrée du canal est de $0,5 \mu\text{l}/\text{min}$	36
2.11	a) Cartographie du signal de référence utilisé pour calculer l'absorbance via la méthode décrite section 2.5.1. Lors de l'acquisition du signal de référence, seul l'acide sulfurique s'écoule dans le canal. b) Profils de l'intensité transmise pour 3 positions dans le canal. Une faible diminution de l'intensité est mise en évidence par le rectangle noir. La diminution de l'intensité est provoquée par un résidu d'oxyde de manganèse piégé sur le bord du canal.	37
2.12	Fonction $erf^{-1}(2C_n - 1)$ définie par l'Équation 2.14 en fonction de la largeur du canal y. Les profils sont tracés pour trois positions x dans le canal. . . .	38
2.13	Variation de du coefficient $4a^2$ en fonction de rapport x/v . Le résultat de la régression linéaire est présenté par la ligne continue.	39
2.14	a) Profils de concentration expérimentaux ainsi que les profils de concentration obtenus à partir de la solution analytique pour $D = 1,52 \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{s}$. La position 1, 2 et trois correspondent respectivement à $x = 3,6, 5$ et $6,9$ mm. Le rectangle en pointillés met en évidence la zone dans laquelle les résidus sont présentés. b) Les résidus entre le modèle et les données expérimentales sont tracés dans la zone d'interdiffusion.	41
3.1	Schéma d'une PCM en fonctionnement. A proximité des électrodes, on observe des zones de déplétion dues à la consommation de réactif pour produire du courant.	44

3.2	a) Courbe de polarisation théorique en mode trois électrodes. Le potentiel de cellule est la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Les potentiels de cathode et d'anode sont les différences de potentiels avec l'électrode de référence. b) Schéma d'un montage expérimentale en configuration trois électrodes pour la caractérisation électrochimique d'une PCM. Les points S1, S2 et S3 sont les contacts physiques qui relient le potentiostat avec la pile. Le point S3 est le contact physique qui relie l'électrode de référence avec le potentiostat.	46
3.3	Représentation de la courbe de Tafel utilisée pour extraire les paramètres cinétiques. Le coefficient α est déterminé grâce à la pente du segment de droite. Le courant d'échange I_0 correspond à l'ordonnée à l'origine de cette droite. On peut déterminer k_0 en considérant $I_0 = nFk_0$	47
3.4	Schéma de la géométrie 3D considérée pour étudier la PCM. La hauteur du canal $H=20\text{ }\mu\text{m}$, la largeur du canal $l_c=3\text{ mm}$ et la largeur de l'électrode $e=0,5\text{ mm}$. L'anode n'est pas représenté car on s'intéresse seulement à la réaction du côté de la cathode.	50
3.5	Schémas 3D et 2D de la géométrie à considérer pour résoudre le problème de diffusion-advection-réaction.	52
3.6	Coupes verticales des champs de concentration pour différentes positions x dans le canal. La cathode est située en $y \in [2-2,5]\text{ mm}$	55
3.7	Les profils de concentration donnés par le modèle semi-analytique et la modélisation sont donnés pour 3 positions y dans le canal. La position $y=2,5\text{ mm}$ correspond au bord de l'électrode, $y=2,58\text{ mm}$ correspond à la distance à $80\text{ }\mu\text{m}$ du bord de l'électrode et $y=2,8\text{ mm}$ celle à $300\text{ }\mu\text{m}$ du bord.	56
3.8	Sensibilités normalisées de la concentration aux paramètres k_0 et D . a) La sensibilité a été calculée en considérant la moyenne du champ de concentration sur $50\text{ }\mu\text{m}$ depuis le bord de l'électrode. b) La sensibilité calculée dans la zone 2 qui correspond à la moyenne du champ de concentration entre $50-100\text{ }\mu\text{m}$. c) La sensibilité calculée dans la zone 3 qui correspond à la moyenne du champ de concentration entre $100-150\text{ }\mu\text{m}$	58
3.9	Schéma des étapes à suivre pour réaliser des électrodes en platine sur un substrat en verre. a) Couche de OmniCoat. b) Couche de résine photosensible. c) Insolation. d) Développement au PGMEA. e) Dépôts de titane et de platine. f) Processus de "lift-off" permettant de retirer la résine	60
3.10	Substrat en verre avec les électrodes assemblé avec un timbre de PDMS afin d'obtenir une PCM. La PCM fabriquée pour cette étude à une hauteur de canal de $25\text{ }\mu\text{m}$	61
3.11	Schéma du banc expérimental pour la caractérisation du transfert de charges et de masse dans une PCM en fonctionnement. a) LED blanche. b) Filtre passe-bande $\lambda = 540 \pm 5\text{ nm}$. c) Support fabriqué sur mesure pour poser la PCM. d) lentilles convergentes. e) Miroir à 90° . f) Diaphragme à iris. g) Caméra CMOS. h) Pousse seringue. i) Potentiostat. j) Électrode de référence Ag/AgCl.	63
3.12	Courbes de polarisation de la PCM. Chaque point correspond à la moyenne sur 1 min [4].	65

3.13	a) Suivi des performances électrochimique de la PCM en fonctionnement. Le rectangle gris représente le temps durant lequel les images ont été enregistrées. b) Champs de concentration observé en régime permanent lorsque la PCM produit 20 μA . La zone imagée correspond au début de la cathode (cf rectangle rouge sur le schéma de la PCM) [4].	66
3.14	Comparaison des profils de concentration expérimentaux avec les profils théoriques calculés avec l'estimation de D et k_0 . a) Les données obtenues pour un courant de 20 μA et b) les données correspondant à un courant de 40 μA [4].	69
3.15	a) Cartographie du champ de concentration pour $D=1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ et $k_0=0,8 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$. b) Cartographie du champ de concentration pour $D=1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ et $k_0=2,1 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$	71
4.1	a) Principe de la mesure par spectroscopie d'impédance. Une excitation périodique est appliquée autour d'un point de fonctionnement. b) Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist dans le cas d'une PEM.	76
4.2	Schéma du problème 3D considéré pour résoudre le champs de concentration dans la PCM.	82
4.3	Schéma du problème 2D.	83
4.4	Schéma du problème à résoudre sur COMSOL. a) Système d'équations considéré pour obtenir le champ de concentration 2D dans le cas du régime permanent. b) A partir du champ de concentration en régime permanent, l'amplitude de modulation δC est déterminée pour une pulsation ω	86
4.5	Comparaison des amplitudes de modulation obtenues en considérant le champ de concentration en régime permanent ou C_0 . Les profils sont tracés pour trois positions y avec $y=0$, la position correspondant à l'interface entre l'électrode et le canal. Les valeurs des paramètres utilisés pour cette étude sont : $k_0=1 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$, $D=1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, $C_0=10 \text{ mM}$, $v_{\text{moy}}=0.740 \text{ mm/s}$ et $f=60 \text{ mHz}$	87
4.6	a) Comparaison des résultats pour le problème résolu en considérant le champ de concentration en régime permanent ou la concentration initiale. Les profils sont tracés pour trois positions y avec $y=0$ la position de référence qui correspond à l'interface entre l'électrode et le canal. b) La phase obtenue avec le modèle numérique est comparée avec la phase calculée avec le modèle semi-analytique	88
4.7	a) Cartographie du module b) Cartographie de la phase. Le bord de l'électrode est représenté par la ligne rouge. Les valeurs des paramètres utilisés pour le modèles sont $v_{\text{moy}}=0.74 \text{ mm/s}$, $D=1,5 \times 10^{-3}$, $f=60 \text{ mHz}$ et $k_0=1 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$	89
4.8	a) Sensibilités normalisées du module aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal. b) Sensibilités normalisées de la phase aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal. La sensibilité normalisée a été calculée en considérant la sensibilité moyenne sur 20 μm depuis le bord de l'électrode.	90

4.9	a) Sensibilités normalisées du module aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal avec $v_{moy}=0,18$ mm/s. b) Sensibilités normalisées de la phase aux paramètres k_0 et D selon la longueur du canal avec $v_{moy}=0,18$ mm/s. La sensibilité normalisée a été calculée en considérant la sensibilité moyenne sur 20 μm depuis le bord de l'électrode.	91
4.10	Evolution du potentiel aux bornes de la PCM ainsi que le courant produit en fonction du temps. Trois fréquences de modulation sont présentées 20 mHz, 40 mHz et 60 mHz.	92
4.11	Potentiel appliqué aux bornes de la puce et le surpotentiel mesuré à la cathode en fonction du temps. Trois fréquences de modulation sont présentées 20 mHz, 40 mHz et 60 mHz.	93
4.12	a) Champ de concentration temporel ΔC autour de la cathode de la PCM. La flèche rouge représente la zone utilisée pour présenter le signal ΔC au cours du temps. b) ΔC au cours du temps pour une fréquence de modulation de 20 mHz. L'évolution de la présence d'oxyde de manganèse est représentée par la composante continue en gris.	94
4.13	a) Variation de l'amplitude de modulation au cours du temps. La droite grise représente la composante continue qui s'ajoute au signal à cause de la création d'oxyde de manganèse. b) Spectre associé au signal temporel avec la composante continue. c) Signal temporel auquel on a retiré la composante continue. Le spectre associé est donnée en d).	95
4.14	Cartographies des amplitudes pour différentes fréquences de modulation a) 20mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz.	97
4.15	Cartographie de phase pour trois fréquences de modulation a) 20 mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz	98
4.16	Profils de phase pour les trois fréquences de modulation a) 20 mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz. Les phases présentées sont le résultat d'une moyenne sur 15 μm	99
4.17	Profils des modules de concentration $ \delta C $ pour différentes fréquence de modulation a) 20 mHz, b) 40 mHz et c) 60 mHz. Le modèle présenté par la courbe bleue utilise la valeur estimée de k_0	101
4.18	Variation du k_0 estimé en fonction de l'amplitude de courant $ \delta I $ mesurées. Les données présentées sont associées à la fréquence de modulation qui a été imposée.	103
B.1	Répartition des potentiels d'une PCM. S1, S2 et S3 sont les connexions physiques entre la PCM et le potentiostat.	119
C.1	a) Cliché MEB par SEI de la tranche de la cathode. b) L'analyse EDX associée au marqueur rouge du cliché MEB permet de mettre en évidence la présence de manganèse à la surface de l'électrode.	122
C.2	Cliché MEB par SEI.	123
C.3	a) Cliché MEB par SEI de la tranche de la cathode. b) Analyse de la couche mise en évidence par le marqueur rouge sur la Figure C.3 a). Cette couche correspond au platine qui sert de catalyseur dans la PCM.	124

D.1	Champ de concentration observé en régime permanent lorsque la PCM produit 40 μA	125
E.1	Comparaison des méthodes d'inversion pour une fonction périodique. Les amplitudes de concentration sont calculées à l'aide du modèle numérique pour deux positions. La position $y=0\text{ }\mu\text{m}$ correspond au profil au bord de l'électrode et la position $y=100\text{ }\mu\text{m}$ correspond au profil à 100 μm du bord de l'électrode.	128
F.1	Zone spatiale considérée pour la moyenne du signal temporel.	129
F.2	a) Variation de l'amplitude de modulation au cours du temps pour une fréquence de modulation de 40 mHz. La droite grise représente la composante continue qui s'ajoute au signal à cause de la création d'oxyde de manganèse. b) Spectre associé au signal temporel avec la composante continue. c) Signal temporel auquel on a retiré la composante continue. Le spectre associé est donnée en d).	130
F.3	a) Variation de l'amplitude de modulation au cours du temps pour une fréquence de modulation de 60 mHz. b) Spectre associé au signal temporel avec la composante continue. c) Signal temporel auquel on a retiré la composante continue. Le spectre associé est donnée en d).	131

Liste des tableaux

3.1	Tableau récapitulatif des valeurs de k_0 et D estimées pour chaque courant. Ces valeurs ont été estimées simultanément à partir des champs de concentration expérimentaux et du modèle semi-analytique.	68
3.2	Tableau récapitulatif des valeurs de k_0 estimées en fonction de la valeur de D utilisée. La valeur de D provient soit de l'estimation à partir du champ de concentration de la PCM soit de l'estimation faite dans le Chapitre 2. .	70
4.1	Amplitudes de modulation du courant δI pour chaque fréquence.	92
4.2	Amplitudes de modulation du surpotentiel $\delta \eta$ pour chaque fréquence. . . .	93
4.3	Amplitudes de modulation du courant δI pour chaque fréquence.	101

Marine Garcia

Développement d'une plateforme d'imagerie pour la caractérisation du transfert de masse dans les microsystèmes : Application aux piles à combustible microfluidiques

Résumé

Les PCM sont des dispositifs permettant de transformer l'énergie stockée dans un oxydant et un réducteur en électricité grâce aux réactions électrochimiques. Les réactions ont lieu dans un canal de dimensions micrométriques permettant un écoulement co-laminaire des deux réactifs liquides dans un micro-canal. Les PCM n'ont donc pas de membrane et leurs performances sont principalement liées aux phénomènes de transport de masse et de charges dans ces liquides. À ce jour, les méthodes de caractérisation existantes sont plutôt basées sur l'électrochimie et permettent d'avoir une caractérisation globale du système mais ne fournissent pas d'informations locales sur les phénomènes de transport de masse. Ainsi, cette thèse a pour but de répondre à ces besoins en développant une nouvelle méthode d'imagerie quantitative pour la caractérisation du champ de concentration dans une PCM en fonctionnement. Les méthodes développées enrichissent les techniques de caractérisation existantes pour ces systèmes et peuvent également être appliquées à des microsystèmes couplant les phénomènes d'advection, de diffusion et de réaction.

Mots clés : Imagerie, Spectroscopie, Transfert de masse, Méthodes inverses, Microfluidique, Pile à combustible microfluidique

Résumé en anglais

PCMs are devices that convert the energy stored in an oxidant and a reductant into electricity through electrochemical reactions. The reactions take place in a channel of micrometric dimensions, allowing a co-laminar flow in a micro-channel containing the electrodes. Therefore, PCMs have no membrane and their performance is mainly linked to mass and charge transport phenomena in the reactants. To date, characterisation methods are based on electrochemical characterisation techniques and provide an overall characterisation of the system. However, they do not provide local information on mass transport phenomena. The aim of this thesis is to respond to these needs by developing a new quantitative imaging method for characterising the concentration field in a PCM in operation. The methods developed enhance existing characterisation techniques for these systems and can also be applied to microsystems with advection, diffusion and reaction phenomena.

Key words: Imaging, Spectroscopy, Mass transfer, Inverse methods, Microfluidic fuel cell, Microfluidic