

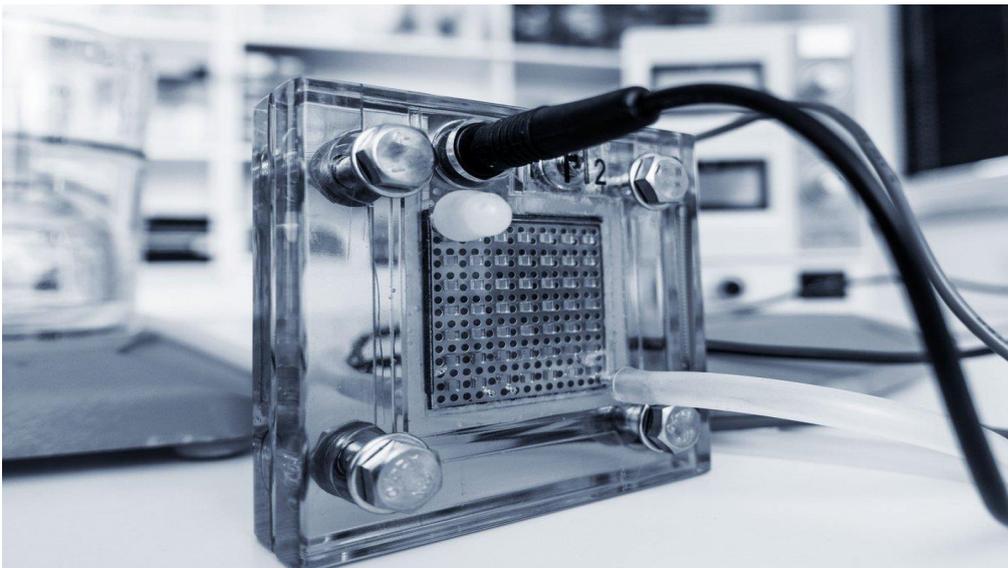
PILE À COMBUSTIBLE ET PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE

Cours pour les étudiants de 2ème année Mater

Génie mécanique

*Option : énergies
renouvelables en mécanique*

ÉH₂



Introduction

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie, et non des générateurs ou des sources d'énergie. Une pile à combustible convertit directement l'énergie chimique de la réaction d'un carburant (hydrogène, méthanol etc...) et d'un oxydant (habituellement oxygène ou air) en énergie électrique par une réaction d'oxydoréduction. Cette réaction consiste en l'oxydation d'un combustible d'une part (à l'anode) et en la réduction d'un comburant d'autre part (à la cathode) [1-2]. Ces deux réactions sont favorisées par un catalyseur, en général du platine. Les deux réactifs sont séparés par un électrolyte à travers lequel les ions produits par la réaction circulent. Lorsque l'hydrogène est utilisé comme carburant, elle génère uniquement de l'énergie électrique et de l'eau pure (un moteur à émission nulle).

Les piles à combustible diffèrent aux batteries dans le sens où elles ne contiennent pas tous les réactifs nécessaires initialement stockés. Lorsque l'électricité est nécessaire, le carburant et l'oxydant sont alimentés en continu dans la cellule et les produits de réaction sont également enlevés en continu simultanément [3].

I.1 Histoire des Piles à Combustible

Le concept de la pile à combustible était démontré au début du XIXe siècle par Humphry Davy. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène.

En 1839 la cellule à combustible a été généralement inventée par Sir William Robert Grove et Christian Friedrich grâce à leur découverte d'un procédé d'électrolyse inversée. Grove a développé la première cellule qui est composée de deux électrodes en platine en verre immergées dans un électrolyte à l'acide sulfurique dilué, la fig.I.1 montre un schéma de la pile à combustible Grove [4-5].

Les électrodes l'anode et la cathode (tube en verre) ont été alimentées en réactifs à l'hydrogène et à l'oxygène. Elles ont été connectées à un circuit électrique externe pour la production d'électricité.

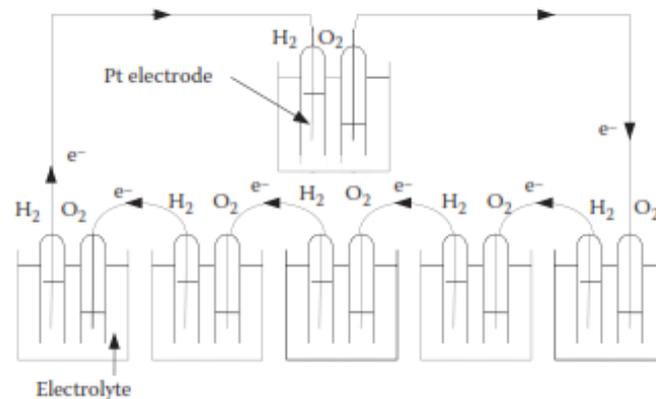


Figure.I.1 Batterie de gaz voltaïque construite par Sir William Grove [6].

Le terme pile à combustible a été utilisé pour la première fois en 1889 par Charles Langer et Ludwig Mond, qui ont étudiés des piles à combustible utilisant du gaz au charbon comme carburant. En 1932 Francis Bacon, a modifié l'équipement de Mond et Langer pour développer le premier AFC, mais ce n'est qu'en 1959 que Bacon a démontré un système pratique de 5 kW de piles à combustible. Au même moment, Harry KarlIhrig a installé une cellule Bacon modifiée de 15 kW sur un tracteur agricole Allis-Chalmers. En partenariat avec l'armée de l'air des États-Unis, Allis-Chalmers développé quelques véhicules à piles à combustible, y compris un chariot élévateur, un chariot de golf et un navire submersible [6]. À la fin des années 1950 et au début des années 1960, la NASA a commencé de développer des générateurs de piles à combustible pour les missions spatiales habitées. La première unité PEMFC a été un résultat, avec Willard Thomas Grubb chez General Electric (GE) crédité de l'invention.

Un autre chercheur de GE, Leonard Niedrach, a raffiné le PEMFC de Grubb en utilisant du platine comme catalyseur sur les membranes. La pile à combustible de Grubb-Niedrach a été développée en coopération avec la NASA et a été utilisée dans le programme spatial Gemini du milieu des années 1960.

International Fuel Cells (IFC, plus tard Power UTC) a développé un AFC (Piles à combustible alcalines) de 1,5 kW pour une utilisation dans les missions spatiales d'Apollo. L'IFC a ensuite développé un AFC de 12 kW, utilisé pour fournir une puissance à bord sur tous les vols de navettes spatiales. En raison de leur coût élevé, les systèmes de piles à combustible étaient limités aux missions spatiales et à d'autres applications spéciales.

En 2007 les piles à combustible ont commencé à être commercialisées dans diverses applications. Au cours de la dernière décennie, PEMFC et DMFC ont dominé la part de marché totale dans les secteurs portables, stationnaires et de transport. Leur adoption par les

consommateurs a été facilitée par l'élaboration de codes, de normes et de politiques gouvernementales visant à réduire les obstacles à l'adoption ; tel que permettre aux cartouches de carburant au méthanol à bord des avions et des tarifs d'alimentation pour les installations de cogénération de piles à combustible [4].

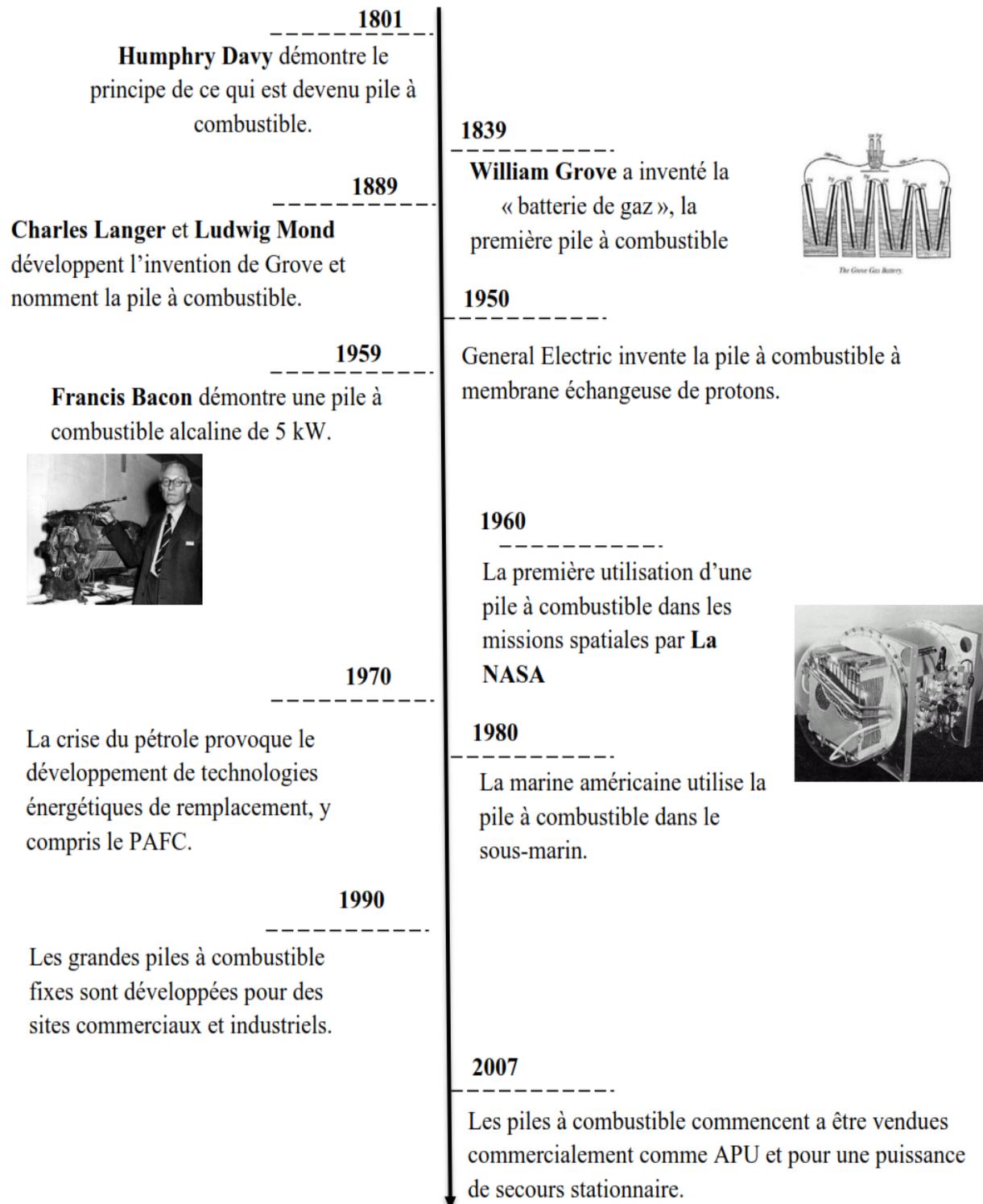


Figure.I.2 Historique de la PEMFC.

I.2 Histoire de l'électrolyse inverse

En 1880, Alessandro Volta a rendu compte de la conversion de l'énergie chimique électrique vers la Royal Society à Londres. Il a montré qu'en plaçant une membrane trempée dans la saumure en contact avec des plaques d'argent et de zinc, de chaque côté, un courant électrique circulerait dans le circuit externe reliant les plaques d'argent et de zinc. Volta est crédité de la construction de la première cellule électrochimique, composée de deux électrodes : une en zinc, l'autre en cuivre et l'électrolyte en acide sulfurique ou un mélange de sel et d'eau. Suite à cela, la même année, William Nicholson et Johann Wilhelm Ritter ont réussi à décomposer l'eau en hydrogène et oxygène par électrolyse (électricité aux produits chimiques) [2]. D'autres travaux sur l'électrolyse de Sir Humphry Davy ont permis de conclure que la production d'électricité dans des cellules électrolytiques simples résultait d'une action chimique et que la combinaison chimique se produisait entre des substances de charge inverse. En 1832, Michael Faraday a réalisé des expériences pionnières qui l'ont amené à exposer ses deux lois sur l'électrochimie.

William Grove a produit la première pile à combustible en 1839, où il a démontré que lorsque l'hydrogène et l'oxygène ont été alimentés à deux électrodes de platine séparées par électrolyte dans des cellules individuelles et connectées en série en externe, un courant électrique a été généré.

En 1884, Svante Arrhenius, à travers ses recherches sur la conductivité galvanique des électrolytes, a conclu que les électrolytes, dissous dans l'eau, se divisaient ou se dissociaient en des ions positifs et négatifs électriquement opposés à divers degrés. Walther Hermann Nernst a développé la théorie de la force électromotrice de la cellule voltaïque en 1888 et a montré comment les caractéristiques du courant produit pourraient être utilisées pour calculer le libre changement d'énergie dans la réaction chimique produisant le courant. Son équation, connue sous le nom d'équation de Nernst, a rapporté la tension d'une cellule à ses propriétés [2].

II.1 Classification et types de piles à combustible

Un certain nombre de différentes piles à combustible ont été développées et sont largement utilisées. Elles sont généralement classées ou caractérisées principalement par le type d'électrolyte utilisé, le type d'ions transféré et la plage de température applicable (fig. I.3). Le tableau.I.1 montre une liste des piles à combustible les plus utilisées avec le type d'électrolyte utilisé, les ions migrants, les variations de température de fonctionnement et le type de carburant utilisé.

Tableau I.1 Caractéristique de chaque type de piles à combustible.

Type de pile	Charge transporteurs	Type d'électrolyte	Température de fonctionnement (°C)	Combustible et oxydant
AFC	OH^+	Hydroxyde de potassium ou solution de sodium	$\approx 60-120$	H_2, O_2
PAFC	H^+	Acide phosphorique	≈ 220	H_2 pure
MCFC	CO_3^{2-}	Carbonate de lithium ou de potassium	$\approx 600-700$	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$, et d'autres hydrocarbures
PEMFC	H^+	Polymère solide (Nafion)	≈ 80	H_2 pure
SOFC	O^{-2}	Électrolyte à l'oxyde solide (zircone stabilisée par l'itry)	$\approx 700-1000$	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$, et d'autres hydrocarbures
DMFC	H^+	Polymère solide	≈ 80	Méthanol

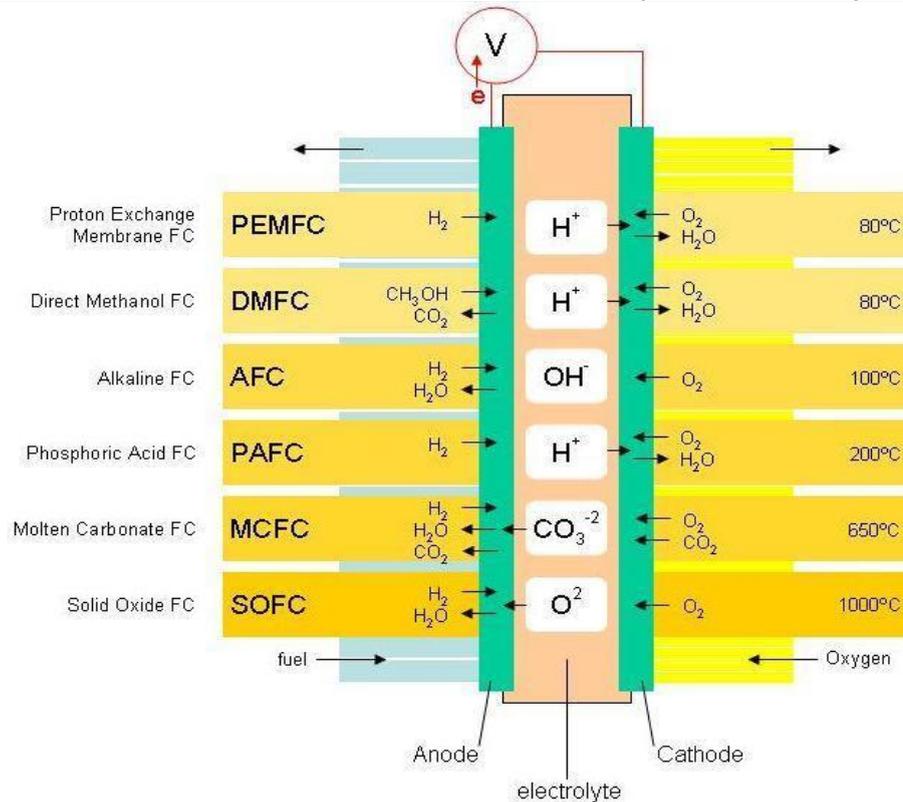


Figure.I.3 Schéma des différentes piles à combustible.

II.1.1 Pile à combustible alcaline

Les Piles à combustible Alcaline AFC utilisent soit une solution d'hydroxyde de potassium (KOH), soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) comme électrolyte et fonctionnent

sur une plage de température de 60 °C-120 °C. L'efficacité opérationnelle des AFC est assez élevée, dans la gamme de 60 % à 70 %. Cependant, ces piles à combustible sont actuellement limitées à l'utilisation d'hydrogène et d'oxygène purs uniquement en raison de l'incompatibilité de l'électrolyte alcalin avec d'autres carburants et de l'air contenant du dioxyde de carbone [2].

II.1.2 Pile à combustible à l'acide phosphorique

Un PAFC utilise de l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme solution liquide d'électrolyte et un ion hydrogène (H^+) ou un proton comme ion migrant à travers celui-ci. Le gaz hydrogène ionise à l'anode, libérant des électrons (e^-) et des protons (H^+). À la cathode, l'oxygène réagit avec les électrons de retour (e^-) de l'électrode et des protons (H^+) de l'électrolyte pour former de l'eau. Les PAFC sont désignés sous le nom de piles à combustible à température intermédiaire avec une température de fonctionnement d'environ

200 °C. L'efficacité typique est de 55 %, ce qui est relativement faible par rapport aux autres types de piles à combustible, à l'exception de la pile à combustible directe au méthanol (DMFC). Les PAFC sont développés principalement pour la génération d'énergie à moyen terme avec une puissance de fonctionnement de l'unité jusqu'à 200 Kw [1].

II.1.3 Pile à combustible à carbonate fondu

MCFC est une pile à combustible à température plus élevée qui fonctionne à une plage comprise entre 600 °C et 700 °C avec une efficacité opérationnelle élevée de 65 %. L'électrolyte dans un MCFC est un carbonate alcalin fondu tel que le carbonate de lithium ou de potassium retenu dans une matrice céramique d'oxyde de lithium et d'aluminium. L'hydrogène subit une réduction de l'oxydation en combinant avec des ions carbonate entrants (CO_3), en libérant des électrons vers le circuit externe et en produisant de l'eau et du dioxyde de carbone. À la cathode, l'oxygène subit une réaction de réduction en combinant avec du dioxyde de carbone et des électrons entrants du circuit externe et en libérant des ions carbonate [2].

On peut remarquer que si le dioxyde de carbone est produit du côté de l'anode, il est également consommé au côté de la cathode. Du côté de la cathode, le flux d'oxygène d'entrée ou de gaz d'air comprend un mélange avec du dioxyde de carbone, qui peut être fourni soit en récupérant du dioxyde de carbone du flux de gaz d'échappement des anodes, soit en le recyclant vers le côté de la cathode ou en séchant simplement et en mélangeant l'échappement d'anode avec le flux de gaz d'entrée de cathode.

Les MCFC peuvent fonctionner non seulement avec de l'hydrogène, mais aussi avec d'autres types de carburant, y compris le gaz naturel, le biogaz et le gaz de charbon propre en produisant de l'hydrogène par un processus de reformage.

II.1.4 Pile à combustible à oxyde solide

La SOFC est une pile à combustible à température plus élevée qui fonctionne à un intervalle compris entre 800 °C et 1000 °C avec un rendement de fonctionnement élevé de 65 %. L'électrolyte dans un SOFC est un matériau solide à base de céramique comme le zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ). Il peut fonctionner avec du carburant à l'hydrogène ainsi qu'avec d'autres types de carburant tels que le gaz naturel, le biogaz et le gaz de charbon. Les composants de base et la réaction globale sont similaires dans une SOFC à

l'exception des réactions électrochimiques aux électrodes anodiques et cathodiques. À l'électrode cathodique, l'oxygène reprend les électrons et forme un ion oxygéné à charge négative. L'ion oxygène transporte à travers l'électrolyte à membrane ionique à oxyde solide vers l'anode où il se combine avec l'eau produisant du gaz hydrogène et des électrons qui se déplacent vers le côté de la cathode à travers le circuit électrique externe. Les SOFC peuvent également fonctionner avec un certain nombre d'autres combustibles hydrocarbonés, y compris le gaz naturel et le gaz de charbon propre en produisant de l'hydrogène par un processus de reformage interne ou externe [2].

II.1.5 Pile à combustible à méthanol direct

DMFC tire son nom de l'utilisation du méthanol comme carburant au lieu d'hydrogène. Il est similaire à la conception et aux structures du PEMFC, qui comprend une membrane d'électrolyte polymère solide conductrice de protons avec deux électrodes revêtues de catalyseur. L'intervention de base implique l'apport d'un mélange de méthanol et d'eau au niveau de l'anode. Du côté de l'anode, l'hydrogène est séparé du mélange et transformé en protons (H^+) et électrons (e^-) avec la présence d'un catalyseur. L'oxygène et le carbone réagissent également pour former du dioxyde de carbone (CO_2) à l'anode. Les électrons traversent les électrodes et le circuit de puissance externe vers la cathode. Les ions de protons transportent à travers la membrane d'électrolyte et se combinent avec l'oxygène et les électrons de retour pour former de l'eau à la cathode.

Étant donné que le méthanol existe comme un liquide dans la variation de température de -97 °C à 64 °C à la pression atmosphérique, il peut être stocké, transporté et peut être utilisé sous forme liquide similaire à d'autres combustibles liquides comme l'essence et le diesel, ce qui DMFC compact et adapté aux applications portables telles qu'un substitut de batterie dans les ordinateurs portables. Un inconvénient majeur de la DMFC est sa faible efficacité par rapport aux autres types de piles à combustible. Des défis supplémentaires pour la conception de DMFC incluent la corrosivité et la nature toxique du combustible au méthanol [4].

II.1.6 Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

La technologie PEMFC se différencie des autres technologies de piles à combustible en ce sens qu'une membrane polymère en phase solide est utilisée comme séparateur/électrolyte cellulaire. Parce que le séparateur cellulaire est un film polymère et que la cellule fonctionne à des températures relativement basses. Des problèmes tels que l'étanchéité, l'assemblage et la manipulation sont moins complexes que la plupart des autres piles à combustible.

Les PEMFC sont actuellement les types de piles les plus étudiés en raison de leur application potentielle dans les transports. En effet l'électrolyte est solide et la température de fonctionnement est relativement basse (entre 60 et 90 °C). De plus le démarrage est rapide et la dynamique sur le plan électrique est élevée. Par contre, elles présentent des inconvénients liés au faible niveau de température. Les résultats des tests ont démontré que les PEMFC sont capables de densités de courant élevées supérieures à 2 kW/l et 2 W/cm² [5].

Les PEMFC sont les dispositifs les plus répandus dans les applications mobiles de type transport, notamment grâce à leur densité de courant élevée, leur bon rendement, leur durée de vie accrue, leur temps de démarrage rapide (dû à leur basse température de fonctionnement), leur coût raisonnable et leur fabrication relativement aisée [6].

Cette technologie retient l'attention pour :

- Sa température de fonctionnement, relativement basse (de l'ambiante à 100 °C), laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur produite à température ambiante.
- Elle est insensible à la présence de CO₂ dans l'air contrairement à la filière alcaline.
- Elle est de technologie toute solide et peut donc prétendre à la fois à des durées de vie sensiblement supérieures aux filières à électrolyte liquide avec : une forte densité de puissance, moins de corrosion, sans aucun problème d'aménagement d'électrolyte.
- Ainsi qu'à une industrialisation plus simple de la filière.
- Du point de vue environnement, la PEMFC alimentée en hydrogène (écologique) émet zéro polluant et donc, elle peut prétendre à être plus écologique des piles à combustible

III.1 Domaine d'application des piles à combustible

Les caractéristiques et les systèmes de production d'énergie dans les piles à combustible sont pris en compte pour une large gamme d'application, y compris le transport, la production d'électricité stationnaire, la génération d'énergies portables et d'autres applications spatiales et militaires

III.1.1 Applications dans le domaine du transport

Les piles à combustible sont l'un des concurrents les plus forts pour remplacer les moteurs à combustion interne en raison de leur efficacité accrue, de leur économie de carburant améliorée et de leur dépendance réduite contre les combustibles conventionnels et des émissions de pollution plus faibles.

En particulier, les PEMFC ont été considérés comme remplaçant les moteurs à combustion interne des véhicules, car elles sont compactes, légères et fonctionnent à basse température. Cette opération à basse température les rend adaptées à un démarrage et à un arrêt rapide et les rend plus sensibles à la variation de charge pendant le fonctionnement du véhicule. Les véhicules à piles à combustible ont été considérés par de nombreux constructeurs automobiles majeurs dans le monde. Les obstacles principaux au développement d'un véhicule électrique à piles à combustible sont les développements d'infrastructure pour les stations de transport, de stockage et de ravitaillement en hydrogène et le stockage à bord d'hydrogène avec une capacité suffisante pour une distance de conduite moyenne.

Différents types de piles à combustible sont pris en compte pour les grands systèmes de production de véhicules et de locomotives. Cela comprend les piles à combustible à haute température telles que les SOFC et les MCFC et les piles à combustible à basse température telles que les AFC et les PEMFC.

III.1.2 Applications stationnaires

Les applications stationnaires incluent la production d'énergie centrale à grande échelle (1 MW et plus), la puissance commerciale et industrielle de milieu de gamme (10-1000 kW) et la puissance résidentielle à petite échelle (5-10 kW) utilisés en cas de panne de courant dans les entreprises, les hôpitaux, les centers des données, etc.

Les piles à combustible sont envisagées pour une application résidentielle en utilisant la ligne d'alimentation en gaz naturel existante et en tant que système de cogénération pour répondre aux besoins de chauffage de l'espace et de chauffage de l'eau. Les utilisations des piles combustible pour les applications commerciales et industrielles de taille moyenne sont également prises en compte avec la cogénération de la chaleur et de l'énergie.

Les piles à combustible à haute température sont des prétendants primaires pour les systèmes de production d'énergie centrale à grande échelle, car ils conviennent à une plus large gamme de types de carburant. Il produit également des gaz d'échappement à haute température, ce qui le rend adapté à l'intégration avec d'autres systèmes thermiques pour la cogénération ou la gazéification et pour une meilleure gestion thermique du système global.

III.1.3 Applications portables

Les applications portables des piles à combustible comprennent des unités de puissance auxiliaires et des systèmes d'alimentation de secours, des outils électriques, des ordinateurs portables et d'autres appareils mobiles, y compris, des téléphones cellulaires.

Les demandes augmentent aussi avec les besoins accrus en énergie et en énergie pour l'informatique mobile à large bande.

Les besoins en énergie peuvent varier de quelques watts (<1 W) à quelques centaines de watts ou kilowatts (1-5 kW). Les piles à combustible portables sont souvent classées sur la base des besoins en énergie tels que les applications de moins de 2 W, les applications pour 10 à 50 W et les applications pour 100-250 W.

Certaines des exigences spécifiques à l'utilisateur pour les applications portables sont les suivantes : capacité d'activation et de décollage rapide, répondant à la variation dynamique des besoins énergétiques de l'appareil, compacte, légère et adaptée à l'exploitation sur une large gamme d'ambiance conditions de température et d'humidité.

En outre, les piles à combustible portables devraient fonctionner en toute sécurité, fournissant de l'énergie sans exposer les utilisateurs à des émissions dangereuses ou désagréables, à des

températures élevées et à un faible niveau de bruit. Ainsi que DMFC et PEMFC sont considérés comme des applications portables.

IV Principe de fonctionnement et composants du PEMFC

IV.1 Principe de fonctionnement de la pile à combustible PEMFC

Le cœur de pile constitue un assemblage membrane électrode (noté par la suite AME) puisqu'il est constitué de deux électrodes, anode et cathode, séparées par une membrane polymère. Dans chacune des deux électrodes a lieu une demi-réaction électrochimique. Les électrodes sont alimentées en gaz réactifs via les plaques distributrices. Les protons migrent de l'anode à la cathode au travers de la membrane, tandis que les électrons sont transmis d'une électrode à l'autre via le circuit extérieur pour alimenter une charge électrique [7]

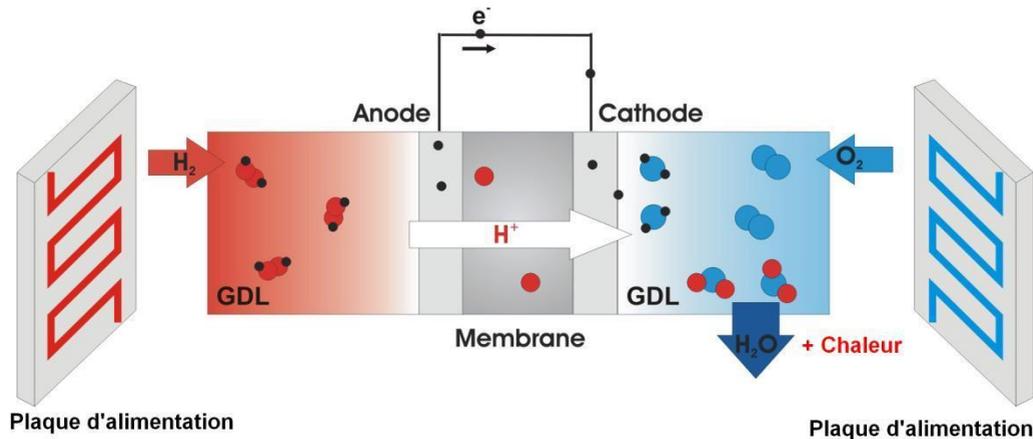


Figure.I.4 Schéma de principe d'une PEMFC.

PEMC	Proton Exchange Fuel Cell $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Polymère acide (solide) : 60 à 90 °C
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Polymère acide (solide) : 60 à 90 °C
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ H_3PO_4 (85 à 100 %) (liquide) : 160 à 220 °C

AFC	Alkaline Fuel Cell $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ $1/2O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow OH^-$, KOH (8 à 12 N) (liquide) : 50 ⁰ C à 250 ⁰ C
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (liquid): 650 °C
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ (solide) : 700 ⁰ C à 1000 ⁰ C

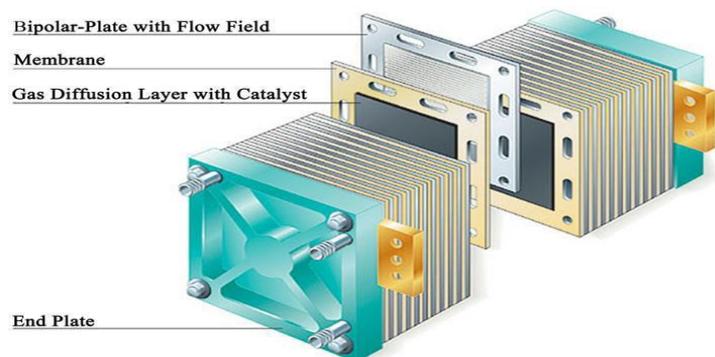


Figure.I.5 Schéma d'un empilement de PEMFC.

IV.2 Composants de la pile à combustible PEMFC

Dans cette section, les différents composants d'un tel système vont être détaillés. La cellule de type PEMFC est constituée d'une membrane (l'électrolyte), de deux électrodes (catalyseurs), de deux couches de diffusion et deux plaques bipolaires. Au niveau de sa constitution, elle est symétrique comme il est possible de le voir sur le schéma de la figure.I.6 : d'un côté l'oxydation a lieu, à l'anode, de l'autre la réduction, à la cathode.

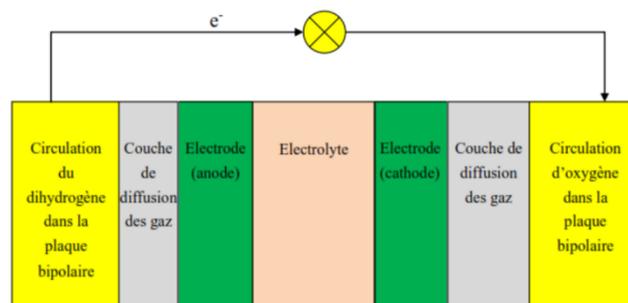


Figure.I.6 Schéma d'une pile à combustible.

IV.2.1 Membrane (Electrolyte)

Pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère ionique de type acide. En général, il s'agit généralement d'une membrane perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements acides sulfonates SO_3^- ou $COOH$. Le produit de référence reste le Nafion® produit par Dupont de Nemours qui est un PSFA (perfluorosulfonic acid PTFE copolymer).

La conductivité dépend du degré d'hydratation de la membrane. Une valeur normale est de 20 molécules par site sulfoné. La conductivité est de l'ordre de 0,1 S/cm, mais elle dépend beaucoup également de l'épaisseur qui résulte d'un compromis entre tenue mécanique et résistance électrique. L'épaisseur est en effet fortement conditionnée par la teneur en eau. Les membranes fonctionnent à une température entre 60 et 90 °C et à des pressions entre 1 et 5 bars, mais elles ne supportent qu'un différentiel de pression de 0,3 à 0,5 bar. La résistance mécanique est fonction également de la surface et de la manière de maintenir la plaque. Les températures de fonctionnement des membranes Nafion sont limitées à 90 °C. En effet, pour des températures supérieures la membrane ne parvient plus à retenir l'eau et le transport des protons devient dès lors impossible. De plus, les contraintes mécaniques subites par la membrane à de telles températures peuvent engendrer des dégâts irréversibles comme l'apparition de fissures.

IV.2.2 Électrodes (zones actives)

Les électrodes sont le siège des phénomènes d'oxydation et de réduction. Les phénomènes qui y interviennent sont donc de nature électrique, chimique, thermique, de transfert de masse.

Elles comprennent deux zones, une zone active, lieu de la réaction, qui assure la conduction électronique et ionique ; elle contient un catalyseur (Pt) et du téflon (hydrophobe) et une zone diffusionnelle qui assure le transport des gaz jusqu'à la zone active, l'évacuation de l'eau et la conduction électronique. Leur épaisseur varie de 5 à 50 μm .

Le principe de fonctionnement est le suivant. À l'anode, l'hydrogène diffuse à travers le matériau (zone de diffusion). Deux atomes d'hydrogène sont créés au contact du catalyseur. Les protons H^+ traversent la membrane de l'anode vers la cathode. À la cathode, le phénomène de réduction nécessite également la présence d'un catalyseur. Le phénomène est complexe [1-8].

IV.2.3 Couches de diffusion des gaz

Entourant les électrodes, les couches de diffusion ou GDL (gaz diffusion layer) ont des rôles multiples de permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes, d'assurer le transfert des électrons vers les électrodes, de faciliter l'évacuation de l'eau et de la chaleur tout en assurant un maintien mécanique. Elles sont à la fois conductrices et poreuses. Elles sont généralement constituées par un feutre en fibres de carbone. On y dépose une fine couche de poudre de carbone. Les couches de diffusion peuvent être livrées séparément de la membrane ou former un tout selon le fabricant. Ainsi 3M propose des ensembles à 7 couches avec les joints d'étanchéité, la membrane, les couches de diffusion et électrodes anode et cathode.

IV.2.4 Plaques bipolaires

La plaque bipolaire est une barrière étanche qui sépare les cellules d'un empilement ; elle doit avoir une bonne conductivité électrique et thermique, inerte, chimiquement, dans ce milieu très acide et étanche. Les plaques bipolaires ont plusieurs fonctions :
Relient les cellules en série ; séparent les gaz des cellules adjacentes ; donc elles doivent être imperméables aux gaz ; fournissent l'appui structurel pour la pile ; donc elles doivent avoir une certaine rigidité, et doivent être légères ; servent au refroidissement de la pile ; donc elles doivent avoir une bonne conductivité thermique.

V. La production de l'hydrogène

Introduction

L'hydrogène fut reconnu comme une substance distincte en 1766 par Henry Cavendish. Antoine Lavoisier lui donna son nom hydrogène qui vient du grec ὑδωρ (hudôr), « eau » et γεννᾶν (gennen), « engendrer ».

Le dihydrogène est un composé moléculaire à l'état gazeux aux conditions normales de pression et de température. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène, sa formule chimique est H₂. Il est présent sous forme de traces (0,5 ppm) dans l'air. C'est un gaz léger que la gravité terrestre ne peut d'ailleurs retenir. Il fut employé dans les ballons dirigeables de type Zeppelin, utilisant les propriétés de la poussée d'Archimède, avant d'être remplacé par l'hélium moins dangereux car non inflammable.

V.1. Les propriétés de l'hydrogène

Rappelons que l'hydrogène est sans couleur, sans odeur, sans goût, inflammable et non toxique. Lorsqu'il est condensé à son point d'ébullition, l'hydrogène devient un liquide incolore dont le poids est de 1/14 fois celui de l'eau. En raison de sa très basse température, l'hydrogène liquide rend très friable les matériaux qui sont en contact direct avec lui. En raison de ses propriétés chimiques, l'hydrogène est fondamentalement un agent réducteur et il est surtout employé comme tel dans l'industrie chimique, si on considère l'aspect physiologique, l'hydrogène est non toxique mais est asphyxiant en trop grande quantité dans l'air.

Tableau V.1 Quelques propriétés physiques de l'hydrogène.

Propriété	Valeur numérique
Densité gazeuse à 20,3 °K	1.34 kg/m ³
Densité gazeuse à 273 °K	0.08988 kg/Nm ³
Densité liquide à 20.3 °K	70.8 kg/m ³
Densité solide à 14.01 °K	85.8 kg/Nm ³
Chaleur spécifique gaz (25°C) (Cp)	14.3 J/kg °C
Chaleur spécifique liquide (-256°C) (Cp)	8.1 kJ/kg °C
Chaleur spécifique solide (-259.8°C) (Cp)	2.63 kJ/kg °C
Chaleur spécifique (Cv)	10 300 J/kg K
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/ (mK)
Chaleur d'évaporation	445.4 kJ/kg
Chaleur latente de fusion au point triple	58.09 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3.92kWh/kg)
Electronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique	1.0079 g/ mol
Constante du gaz	4 124.5 J/kg °K
Température de solidification	14.01 °K
Température d'ébullition (1.013 bar)	20.268 °K
Température critique	33.30 °K
Pression critique	12.8 atm

V.2. Productions de l'hydrogène à partir des énergies fossiles

De par leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage et la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, les hydrocarbures, assurent plus de 90% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène. Sans surprise, ces la matière première dominante (sauf en Chine et en Inde). La structure des combustibles fossiles a une complexité croissante à mesure que l'on passe des gaz aux liquides, puis aux solides, l'homme les manipule depuis la révolution industrielle et a développé des procédés pour les transformer on produit utilisable plastic, parfums, médicaments, carburant et de l'hydrogène. Certain des ces procédés admet plusieurs types de matières premières bien sûr avec des modifications mais le principe reste le même[9].

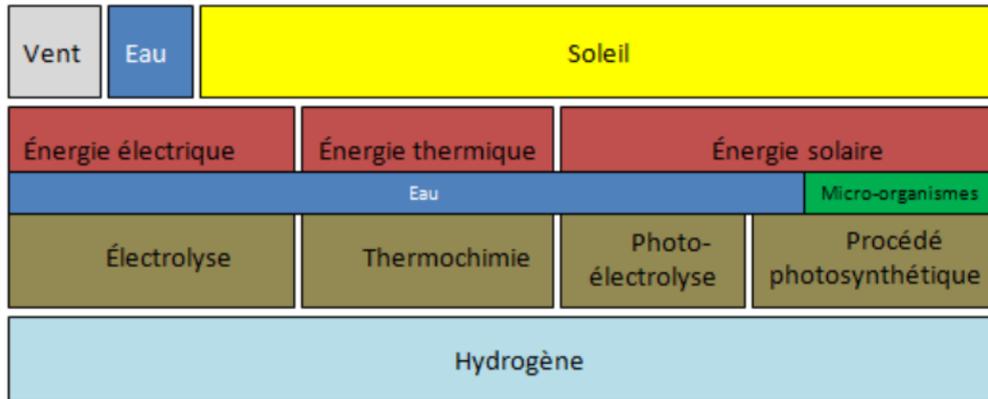


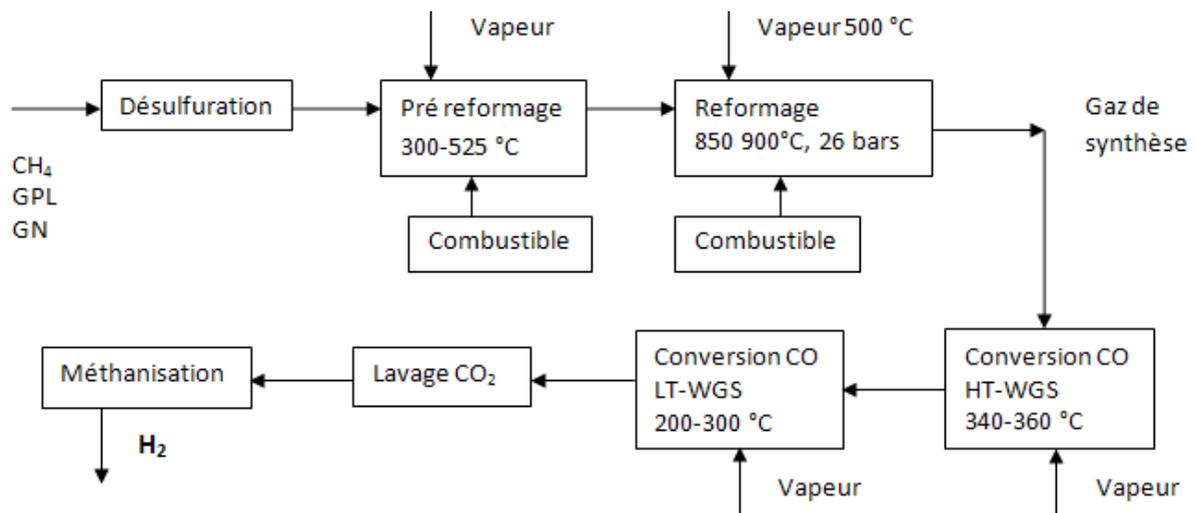
Figure V.1: Différentes chaînes de production d'hydrogène

V.2.1. Le vaporeformage

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et H_2O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphta.

V.2.2. Vaporeformage du gaz naturel

C'est le procédé qui aujourd'hui est le plus utilisé au niveau industriel 40% de la production mondiale. Son principe est basé sur la dissociation de molécules carbonées (méthane, monoxyde de carbone) en présence de vapeur d'eau et de chaleur. On obtient un rendement énergétique de l'ordre de 40 à 45% dans certaines installations. Elle a le gros inconvénient de produire du dioxyde de carbone qui est un gaz à effet de serre.



V.3. La production de biomasse

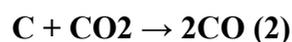
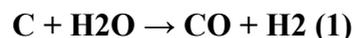
Les produits de la biomasse sont nombreux (bois, plantes, algues, boues, etc.), et peuvent être valorisées énergétiquement soit directement (combustion bois de feu), soit après différentes transformations parfois complexes (trans estérification, hydrolyse, fermentation, gazéification, etc.), qui les rendent utilisables comme carburants, et pour la production de chaleur ou d'électricité.

V.3.1. La gazéification de la biomasse

Différent méthode se présente à nous pour produire de l'hydrogène a partir de la biomasse. La gazéification nous permis d'obtenir un gaz riche en hydrogène L'obtention d'un produit intermédiaire tell que le biogaz ou du méthanol est sa transformation en hydrogène

La gazéification est une transformation thermochimique d'un solide combustible (charbon, bois, paille, ...) en présence d'un composé gazeux (O₂, air, CO₂, vapeur d'eau...). Le but de cette transformation est généralement de convertir le solide en un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de la pyrolyse, opération thermique s'effectuant en l'absence de gaz réagissant avec le solide, et de la combustion dans laquelle la plus grande partie du carbone contenu dans le solide est transformée en CO₂.

La gazéification, d'un point de vue purement scientifique, se décrit comme une réaction endothermique hétérogène entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau (H₂O) ou du dioxyde de carbone (CO₂).



Sur le plan industriel, lorsque l'on parle de gazéification, l'objectif est donc de favoriser ces deux réactions (1) et (2), qui vont produire le gaz combustible. Cependant, pour se faire, il faudra préalablement ou simultanément générer les éléments nécessaires à ces deux réactions; à savoir, le charbon (ou char) très concentré en carbone, les réactants CO₂ et H₂O ainsi qu'une quantité importante d'énergie. Dans les procédés de gazéification, ces trois composantes sont produites par les réactions de pyrolyse ainsi que les oxydations homogène et hétérogène qui interviennent classiquement en combustion.

Le pouvoir calorifique du gaz de synthèse obtenu varie classiquement de 3,5 à 6

MJ/Nm³ selon sa concentration en divers gaz inertes tels que l'azote et dioxyde de carbone et dont la concentration dépend essentiellement des agents de gazéification utilisés et des procédés mis en œuvre. Cette valeur est largement supérieure dans les procédés de gazéification à l'oxygène ou la vapeur d'eau.

Ce gaz contient aussi divers composés à l'état de traces, HCl, HF, NH₃, HCN, métaux alcalins à l'état de vapeur et dont les proportions sont directement liées à la nature du combustible. Enfin, il contient une part plus ou moins importante de composés hydrocarbonés, plus communément appelés goudrons, résultant d'une réduction incomplète des produits de pyrolyse de la première étape de la transformation. Leur concentration dans les gaz est fortement liée au type de réacteurs utilisés et, une fois encore, à la matière première.

La gazéification de biomasse peut s'effectuer dans divers types de procédés. Quel que soit le type de procédé, de nombreux mécanismes sont mis en jeu (Fig. V.2), à savoir : le séchage, la pyrolyse, la combustion des matières volatiles, la gazéification du charbon de bois (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone), ainsi que la combustion (à l'oxygène) d'une faible partie du charbon de bois.

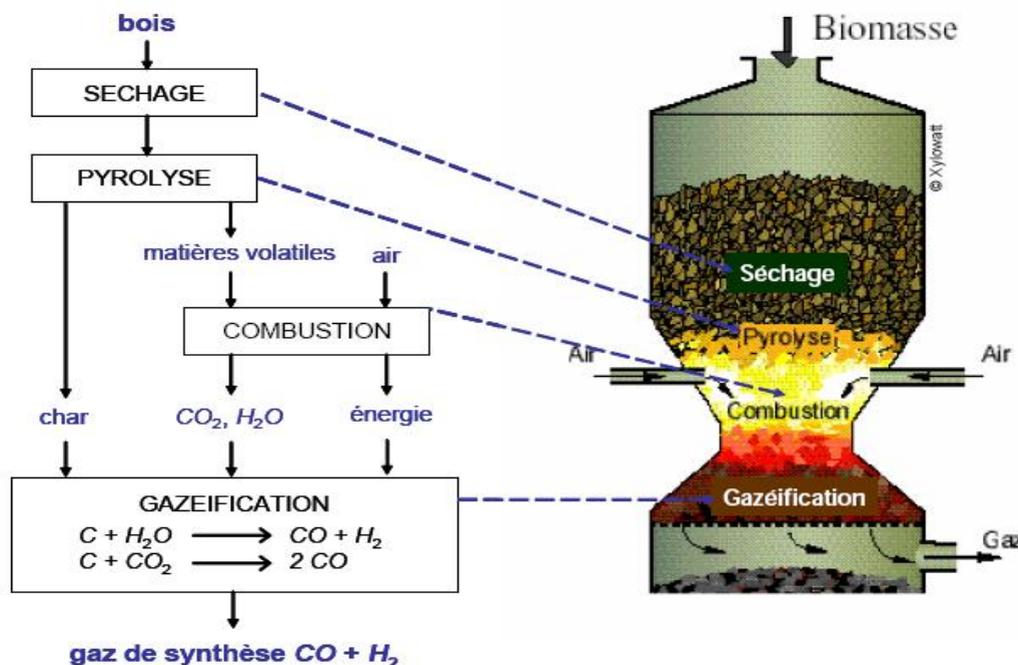


Figure. V.2 Mécanismes et réactions mis en jeu lors du processus de gazéification.

V.4. Electrolyse de l'eau

L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. La première électrolyse (électrolyse de l'eau) a été réalisée le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1842), quelques jours après l'invention de la première pile électrique (publication soumise le 20 mars 1800 dans une lettre en français au président de la Royal Society, Joseph Banks) par Alessandro Volta et grâce à celle-ci.

L'électrolyse peut être menée à des fins : Préparatifs, elle permet de réaliser des oxydations et des réductions, par conséquent elle modifie la nature des espèces dissoutes (changement du degré d'oxydation en chimie minérale ou de fonction en chimie organique), Séparatives, elle Effectue une séparation par électrolyse consiste à éliminer une espèce dissoute sous forme d'un solide déposé sur l'électrode ou le faire dégager sous forme de gaz. Les conditions opératoires et le milieu ont une influence sur la qualité du dépôt et son Adhérence et Analytiques, Dans ce dernier cas, soit on mesure la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la réaction électrochimique, soit on mesure un dépôt sur l'électrode. On opère le plus souvent à potentiel ou à intensité constante. Un avantage de cette méthode est que l'on maîtrise parfaitement les conditions opératoires.

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide.



La tension minimale ou réversible E_{rev} d'une cellule d'électrolyseur correspond à l'énergie libre (ΔG) nécessaire pour décomposer la molécule d'eau. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule suivante :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{III.1})$$

E_{rev} : voltage réversible pour électrolyser l'eau (V) ΔG

: énergie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol) F :

constante de Faraday ; $F = 96487 \text{ C/mol}$

n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction (ici $n=2$)

$E_{rev} = 1,23 \text{ V à } 298\text{K}$

V.5. Les différentes technologies d'électrolyseurs

Nicholson et Carlisle sont les premiers à produire de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau en 1800. En 1832, Faraday établit les lois quantitatives de l'électrolyse. Cependant, le premier électrolyseur n'est commercialisé qu'un siècle plus tard, en 1902 par la société Oerlikon Engineering Company. En 1939, le premier électrolyseur dédié à la production d'oxygène à grande échelle (Production des gaz $> 104 \text{ m}^3/\text{h}$) est installé au Canada. Il est de technologie alcaline à plaques mono polaires. Il sera ensuite reconverti pour produire de l'hydrogène pour la fabrication d'engrais. En 1948, le fabricant Lurgi apporte une innovation

majeure en développant le procédé d'électrolyse sous pression, ce qui permettait de s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits et de fonctionner à plus haute température. La première installation de ce type est mise en place au Pérou à Cuzco en 1958 depuis le champ d'application de l'électrolyse s'est élargi, incitant les industriels et la recherche et à développer des technologies innovantes[10].

V.5.1. Electrolyseurs alcalins

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle. Dans un électrolyseur pour augmenter la conductivité de l'électrolyte on peut ajouter soit un acide mais on risque l'attaque des installations alors on ajoute une base.

L'électrolyte doit présenter des concentrations en chlorures et en sulfates inférieures à 0,01 % en masse car ces composés détruisent le Nickel des anodes. La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH⁻) et potassium (K⁺). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :



L'eau est dissociée en hydrogène et oxygène, il est nécessaire d'apporter de l'énergie électrique. Puisque l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mole, cela correspond à un potentiel théorique de 1.481V à 25°C, mais en pratique on a plutôt des potentiels entre 1.7 à 2.3V.

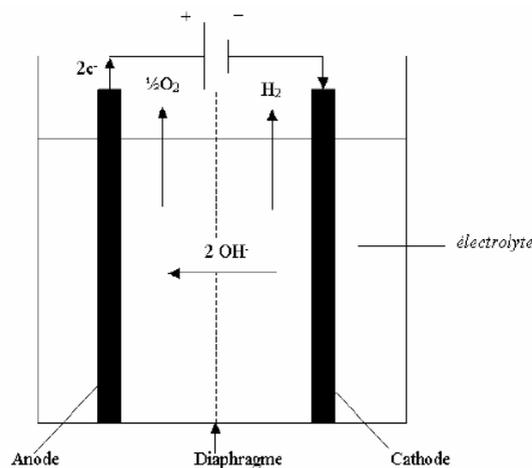
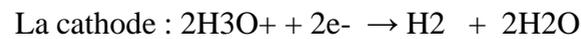
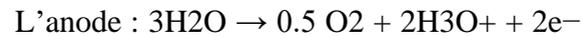


Figure.V.3. Principe de l'électrolyse alcaline.

V.5.2. Electrolyseurs PEM

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous :



Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Fig.III.10. Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

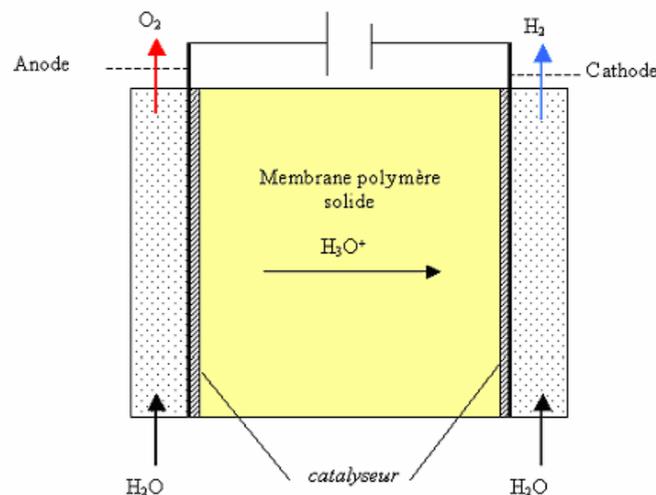
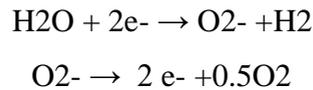


Figure.V.4. Principe schématique de l'électrolyse PEM.

V.5.3. Electrolyseurs à haute température

L'électrolyse à haute température est plus efficace que le procédé à température ambiante puisqu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction est apportée via la chaleur, moins chère à obtenir que l'électricité, et que les réactions d'électrolyse ont un meilleur rendement à haute température.

L'électrolyse haute température est réalisée à des températures entre 700 et 1000 °C, car une tension de 1.23 V 100 °C on passe a 0.9 V a 900 °C mais on utilise dans ce cas une membrane céramique conductrice d'ions oxygène. Les réactions sont donc différentes de celles de l'électrolyse basse température car ce sont les ions oxygène qui circulent à travers la membrane:



V.6. Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire

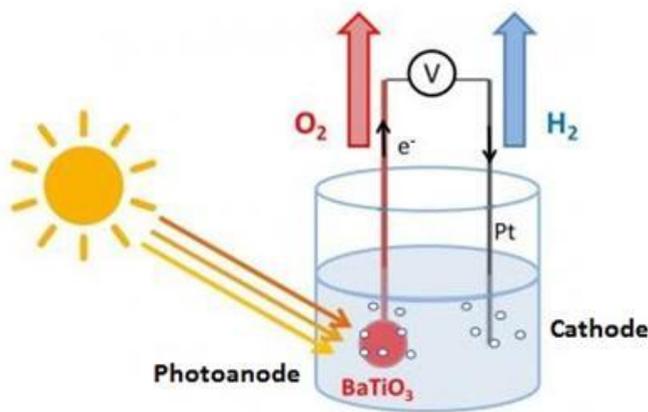
Plusieurs mode de production de l'hydrogène a l'aide de l'énergie solaire sont disponible certaine simple et d'autre compliquer faisant appelé a des technologies avancer, dans ce paragraphe on va expliquer quelque une de ces méthodes

V.6.1 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire

C'est une méthode simple à partir de l'électricité produit par les panneaux photovoltaïques on pratique l'électrolyse de l'eau, pour le panneau photovoltaïque une installation simple on respectant seulement que la tension soit supérieure a 2.2 Volt pour permettre la décomposition de l'eau, inferieur elle ne peut que détérioré les équipements par corrosion.

V.6.1.1.La photo-électrolyse de l'eau

Ce procédé de conversion directe de l'énergie solaire en énergie chimique permet une production d'hydrogène « vert » décentralisée. Il s'appuie sur les technologies développées dans l'industrie des panneaux photovoltaïques. L'utilisation de semi-conducteurs comme photo-catalyseurs au sein d'un électrolyte aqueux permet de capter les photons afin de fournir l'énergie nécessaire à la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction au sein du matériau semiconducteur. Cette illumination aboutit à la réaction des électrons avec l'eau à la surface des photo-catalyseurs , dissociant l'eau en oxygène et hydrogène (voir Erreur ! Source du renvoi introuvable.). L'intérêt majeur de ce procédé réside dans la conversion directe de l'énergie solaire, évitant ainsi tout coût d'installation électrique ou de raccordement au réseau. De plus, contrairement aux procédés utilisant l'énergie thermique, la photo-électrolyse s'effectue à faible température 30 , diminuant les contraintes sur les installations. Ces aspects positifs, ainsi que sa forte parenté avec les technologies solaires, en font une solution possédant un fort potentiel de développement.

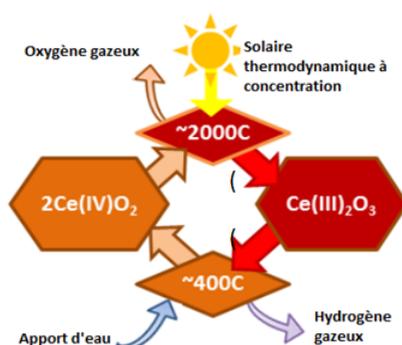


Les charges émises dans le semi-conducteur utilisé ici en photoanode permettent la production d'oxygène et d'hydrogène. De récentes recherches ont démontré l'effet de la polarisation électrique sur l'efficacité de la réaction. L'installation peut présenter une photoanode ainsi qu'une photocathode, ou seulement l'une des deux.

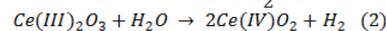
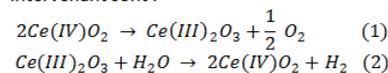
Figure.V.5 Exemple de procédé de photo-électrolyse de l'eau. Source : CNRS

V.6.1.2. La dissociation thermo-chimique de l'eau

Cette technologie apporte l'énergie de décomposition sous forme thermique à l'aide d'installations solaires thermodynamiques à concentration ou de centrales nucléaires à haute température. Toutefois, la température nécessaire pour atteindre une décomposition spontanée est considérable. Afin de diminuer l'énergie dépensée pour atteindre cette température, d'augmenter la durée de vie des matériaux, réduite à haute température, et de faciliter leur fabrication, le procédé de dissociation thermo-chimique a recours à des substances chimiques. La succession de réactions intervenant entre elles, ainsi qu'avec l'eau, permet finalement d'obtenir la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène à des températures réduites d'environ 700°C. Ce procédé fonctionne selon des cycles chimiques, dans lesquels l'énergie thermique permet à la fois les réactions nécessaires à l'obtention de l'hydrogène mais aussi celles aboutissant au recyclage des substances introduites. Cette technologie propose donc une solution de production d'hydrogène propre, consommant uniquement de l'eau et de la chaleur provenant de sources solaires ou nucléaires[10].



Les deux réactions de décomposition intervenant sont :



On remarque le recyclage du cérium(IV) oxyde injecté en entrée.

Figure.V. 6. Cycle cérium-oxyde couplé à un système solaire thermodynamique à concentration.

V.6.2 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie éolienne

A l'inverse de l'énergie solaire qui varie périodiquement le jour et la nuit, l'énergie éolienne est une énergie intermittente et incontrôlable qui a besoin de une grande capacité de stockage pour réguler cette variation d'où l'intérêt de l'hydrogène, un second problème rencontre dans la connexion au réseau ou on doit faire correspondre les fréquences bien sur ces problème sont résolu à l'aide de circuit électronique mais aussi un système d'électrolyseur, stockage d'hydrogène et pile à combustible peut faire l'affaire.

Références

- [1] MOHAMLMEDI Abdallah / Influence de la Configuration des Mini-Canaux sur la Consommation des Combustibles dans une PEMFs/ thèse de doctorat/ université de Batna2 / 2020.
- [2] Mohammedi, A., Sahli, Y., & Ben Moussa, H. (2019). 3D investigation of the channel cross-section configuration effect on the power delivered by PEMFCs with straight channels. *Fuel*, 116713. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116713>
- [3] Frano barber/ PEM Fuel Cells: Theory and Practice/Elsevier 2005/ ISBN: 978-012 387710-9
- [4] Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology/ ISBN 0-387-35537-5
- [5] Xiao-Zi Yuan (2008). PEM Fuel Cell Fundamentals. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. Springer ISBN: 978-1-84800-935-6.
- [6] Milewski, J. (2011) / Advanced Methods of Solid Oxide Fuel Cell Modeling./ Springer ISBN 978-0-85729-261-2
- [7] Sebnem Pehlivan-Davis/ Polymer Electrolyte Membrane (Pem) Fuel Cell Seals Durability/ A Doctoral Thesis / Loughborough university October 2015
- [8] Ahmad Haddad/ Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique/ thèse de doctorat. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard juin 2009
- [9] Matthew M. Mench/Fuel Cell Engines/ John Wiley & Sons, Inc. 2008
- [10] OUALID Mohammed / Production de l'hydrogène à partir des énergies renouvelables/mémoire de magistère / Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen / 2009.