

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
OPTION : ENERGIES RENOUVELABLES

THEME

Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible

Par
Mounir SAHLI

Soutenu le : 17/10/2010

Devant le jury :

Président :	A.CHAKER	Prof.	Université Mentouri de Constantine
Rapporteur :	N.BELLEL	M.C.	Université Mentouri de Constantine
Examineurs :	L.BAHI	Prof.	Université Mentouri de Constantine
	A.ZAATRI	Prof.	Université Mentouri de Constantine
	M.DJEZZAR	M.C.	Université Mentouri de Constantine

« Je crois qu'un jour l'eau servira de carburant, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés seuls ou ensemble fourniront une source inépuisable d'énergie et de lumière, d'une intensité dont le charbon n'est pas capable »

Jules Verne « L'île mystérieuse » 1874

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier spécialement monsieur N.BELLEL, Maitre de conférences au département de physique, faculté des sciences exactes, mon directeur de thèse qui a dirigé et suivi mes travaux et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

J'aimerais aussi remercier Madame A.CHAKER professeur au département de physique, directrice du laboratoire de physique énergétique qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur L.BAHI professeur au département de physique et Monsieur A.ZAATRI professeur au département de génie mécanique qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à ce jury.

Je voudrais également remercier monsieur M.DJEZZAR, Maitre de conférences au département de physique, faculté des sciences exactes, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIERE PARTIE : L'HYDROGENE	
CHAPITRE 1 : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. BREF HISTORIQUE	3
II. INTRODUCTION	4
III. PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE	7
A. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES NERGIES FOSSILES	7
1. LE VAPOREFORMAGE	7
2. L'OXYDATION PARCIELLE	9
3. LE REFORMAGE AUTOTHERME	11
4. REFORMAGE PLASMA	11
B. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR DECOMPOSITION	12
1. PAR ELECTROLYSE DE L'EAU	12
2. A PARTIR D'UN REACTEUR NUCLEAIRE	12
3. PHOTOLYSE DE L'EAU	12
C. LA GAZEIFICATION DU CHARBON	13
D. LA GAZEIFICATION ET LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE	14
E. LA PRODUCTION D'HYDROGENE BIOLOGIQUE	15
CHAPITRE 2 : PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE DE L'EAU	
I. INTRODUCTION	17
II. PRINCIPE GENERAL	17
1) Relation de Nernst	18
2) Tension d'électrolyse	19
3) Loi de Faraday	20
4) Tension de la cellule	20
4.1-Tension réversible et tension thermoneutre	20
4.2- Tension pratique	21
5) Effet de la température sur la tension d'électrolyse	22

6) Effet de la pression sur la tension d'électrolyse	23
7) Effet de la pression sur la pureté des gaz produits	24
III. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS	25
1) Electrolyseurs alcalins	25
2) Electrolyseurs PEM	27
3) Electrolyseurs à haute température	31
IV. COMPARAISON DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES	32
CHAPITRE 3 : PARTIE EXPERIMENTALE	
I. DESCRIPTION DE LA MAQUETTE	34
1) À la cathode (électrode négative)	34
2) À l'Anode (électrode positive)	35
II. RESULTATS ET DISCUSSION	36
III. CONCLUSION	39
DEUXIEME PARTIE : LES PILE À COMBUSTIBLE	
CHAPITRE 1/ RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. INTRODUCTION	40
II. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DES PILES A COMBUSTIBLE	42
III. PRINCIPE DE BASE	43
IV. LES DEFFERENTS TYPES DES PILES À COMBUSTIBLE	45
1- Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	46
2- Les piles alcalines (A F C)	47
3- Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC)	48
4- Les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC)	49
5- Les piles à combustible à oxyde solide (S O F C)	50
V. LES APPLICATIONS DES PILES A COMBUSTIBLES	51
1. Les applications portables	51
2. Les applications stationnaires	52
3. Les applications embarquées	52

CHAPITRE 2 : ETUDE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE ECHANGEUSE DE	
PROTONS (PEMFC)	
I. PRICIPE DE BASE	53
II. CONSTRUCTION DE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM	53
1. L'assemblage membrane-électrodes	54
A. Electrodes	54
B. Electrolyte	55
C. Plaque bipolaire	55
2. Humidificateur	57
III. L'ENTHALPIE DE LA REACTION	57
IV. RENDEMENT THERMODYNAMIQUE	57
V. RENDEMENT ELECTRIQUE	60
1. Le choix de W_t : P C S e t P C I	60
2. Expression de ε_v	61
3. Les causes des pertes électriques	62
a. Micro-courants et tension de circuit ouvert	62
b. Pertes dues à l'activation	62
c. Pertes ohmiques	63
d. Pertes de concentration	63
CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMERIQUE	
I. INTRODUCTION	67
II. DESCRIPTION DU MODELE DE LA COUCHE ACTIVE	68
1. Bilan de masse	69
2. Equation de Stefan-Maxwell	70
3. L'équation de Darcy	70
4. l'équation de Schlogl	70
5. Loi d'Ohm	70
6. Equation de saturation	70
III. CODE DE CALCUL (EN FORTRAN)	72

IV. RESULTATS ET DISCUSSION	74
V. CONCLUSION	78
REFERENCES	80

TABLEAUX

Tableau 1 : caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du propane

Tableau 2 : Production mondiale annuelle d'hydrogène en 2004

Tableau 3 : consommation mondiale annuelle d'hydrogène

Tableau 4 : composition du mélange gazeux en sortie de vaporéformage

Tableau 5 : Les étapes du vaporéformage pour les voies méthanisation et PSA

Tableau 6 : Les étapes de l'oxydation partielle pour les procédés Texaco et Shell

Tableau 7 : caractéristiques des principaux procédés de gazéification

Tableau 8 : Echelle de Nernst des potentiels normaux d'équilibre

Tableau 9 : Les principaux types de piles à combustible

Tableau 10 : les fractions molaires pour les réactifs et les produits d'une pile à combustible

FIGURES

Figure 1 : Diagramme schématique de procédé catalytique de gazéification

Figure 2 : spectre de rayonnement solaire dans un temps clair

Figure 3 : Schématisation de la production d'hydrogène par biophotolyse directe

Figure 4 : Mécanisme de l'électrolyse

Figure 5 : irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse

Figure 6 : Effet de la température sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin

Figure 7 : Effet de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie «zéro gap »

Figure 8 : Effet de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline

Figure 9 : principe de l'électrolyse alcaline

Figure 10 : principe schématique de l'électrolyse PEM

Figure 11 : illustration schématique des microstructures du Nafion[®] -117

Figure 12: Evolution du rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM

Figure 13 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte

Figure 14 : rendements des différentes technologies d'électrolyseurs

Figure 15 : schéma de la maquette

Figure 16: Volume d'hydrogène produit en fonction de temps pour une salinité de 10 g/l

Figure 17: Volume d'hydrogène produit en fonction de tension Pour une salinité de 20 g/l

Figure 18: Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour une salinité de 30 g/l

Figure 19: Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour une salinité de 40 g/l

Figure 20: Débit d'H₂ produit en fonction de la tension

Figure 21: Débit d'H₂ produit en fonction de la salinité pour diverses tensions appliquées

Figure 22 : L'expérience de Sir William

Figure 23 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Figure 24 : Les différents types des piles à combustible suivant la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement

Figure 25 : Structure du stack

Figure 26 : Détails d'une cellule EME

Figure 27 : Principe des piles à combustible à électrolyte alcalin

Figure 28: Principe des piles à combustible à électrolyte acide

Figure 29 : La conductivité d'électrolyte σ pour $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ et d'autres matériaux (en Siemens) en fonction de la température

Figure 30 : Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM

Figure 31: Assemblage membrane-électrodes de sept couches

Figure 32 : structure des canaux: (a) plots en carré, (b) serpents, (c) stratifiée, (d) cascade

Figure 33: Plaques bipolaire de pile PEM

Figure 34 : la variation du rendement thermodynamique en fonction de la température sous 4/6 bars d'hydrogène /d'oxygène

Figure 35 : représentation schématique des pertes d'une pile à combustible en fonction du régime de fonctionnement

Figure 36 : Allure générale des courbes de performance d'une pile à combustible.
(Rendement et puissance électrique associés)

Figure 37 : Allure des surtensions à l'origine des courbes de performance d'une FC

Figure 38: variation de la chaleur spécifique d' H_2 , O_2 et H_2O en fonction de la température

Figure 39 : la variation de la tension de Nernst en fonction de la température

Figure 40: La tension d'activation en fonction de la densité du courant d'échange

Figure 41: La tension d'activation en fonction de coefficient de transfert

Figure 42 : Structure de la couche active associée aux modèles d'agglomérats sphériques

Figure 43 : Courbe de polarisation

Figure 44 : Les pertes d'activation de Butler-Volmer

Figure 45 : La variation de facteur d'efficacité en fonction de la densité de courant

Figure 46 : La variation de la densité de flux superficiel de H_2 en fonction de la densité de courant.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

Avec la pleine expansion de la demande énergétique qui ne cessera de croître dans les prochaines années. Un très grand pourcentage de l'énergie requise pour combler ce besoin provient des ressources fossiles (hydrocarbures, charbon...) et fissiles (uranium). L'utilisation de ces sources d'énergie engendre en outre des effets secondaires indésirables, tant au niveau local (émissions polluantes) qu'au niveau global (effet de serre). Il devient aujourd'hui indispensable de réduire les émissions de gaz à effet de serre (notamment de CO₂) pour limiter les changements climatiques. La recherche de sources alternatives d'énergie renouvelables est donc un secteur en plein essor. Non seulement ces sources doivent être renouvelables, mais il faut aussi que celles-ci soient non dommageables pour l'environnement.

Dans ce contexte, l'hydrogène s'avère être un candidat très sérieux, même s'il ne constitue qu'un vecteur énergétique et non une ressource primaire. De plus, l'hydrogène peut apporter une réponse aux enjeux climatiques en permettant de rationaliser l'utilisation des énergies renouvelables par nature dispersées et aléatoires. L'hydrogène, qui n'existe pas à l'état naturel, peut en effet être synthétisé à partir des énergies renouvelables. Outre sa fonction de vecteur énergétique, est alors exploité son caractère stockable permettant d'une part, de s'affranchir du côté aléatoire de ces modes de production, et d'autre part, de répondre aux exigences fixées par les consommateurs d'énergie. La pile à combustible s'impose alors naturellement comme le chaînon manquant en transformant l'énergie chimique en énergie électrique pouvant être manipulée avec des rendements élevés.

Le but poursuivi dans le cadre de ce travail est d'évaluer la possibilité de stockage d'électricité sous forme d'hydrogène produit par électrolyse afin d'utiliser dans des applications stationnaires de petites tailles, isolées du réseau, alimentées par un champ photovoltaïque.

Ce manuscrit est organisé selon deux parties majeures, elles-mêmes découpées en différents chapitres.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sur les modes de production de l'hydrogène a permis de définir notre principal cadre d'étude. Le chapitre 2 développe des notions liées à la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. Il détaille les différentes technologies d'électrolyseurs. Le chapitre 3 représente une étude expérimentale quantitative

montre la possibilité de la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau salée (eau de mer) à partir d'une source d'énergie renouvelable (module photovoltaïque).

En seconde partie, une étude bibliographique sur les différents types des piles à combustible est présentée dans le chapitre 1. Le chapitre 2 expose une étude détaillée sur la pile à combustible échangeuse de proton. Enfin, le chapitre 3 présente l'ensemble des résultats de simulation obtenus au cours de cette étude.

PREMIERE PARTIE

L'HYDROGENE

CHAPITRE 1

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. BREF HISTORIQUE:[1, 2,3]

- **1671:** Robert Boyle dissout des tournures de fer dans de l'acide chlorhydrique dilué et rapporte que les ' vapeurs ' dégagées sont hautement inflammables.
- **1766:** Le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler une étrange substance gazeuse qui en brûlant dans l'air, donne de l'eau:"L'Hydrogène".
- **1781:** Appelé jusqu'alors "gaz inflammable", ce gaz fut nommé "Hydrogène" en 1783 par le grand chimiste français Antoine Lavoisier qui effectue la synthèse de l'eau.
- **1782:** Les frères de Montgolfier gonflèrent des petits ballons avec de l'hydrogène pour les voir s'envoler.
- Le 1^{er} décembre **1783**, Jacques Charles poursuivit ces travaux et décolla avec un ballon gonflé à l'hydrogène et parcourut 35 Km.
- **1804:** Le français Louis Joseph Gay-Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt démontrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.
- **1839:** L'anglais William R. Grove découvre le principe de la pile à combustible : il s'agit d'une réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène avec production simultanée d'électricité, de chaleur et d'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte.
- **1898:** James Dewar produit pour la première fois de l'hydrogène liquide.
- **1900:** Le premier "Zeppelin" effectue son vol inaugural, rempli d'hydrogène.
- **1931:** Harold Urey découvre le deutérium.
- **1939 – 1953:** L'anglais Francis T. Bacon fait progresser les générateurs chimiques d'électricité qui permettent la réalisation du premier prototype industriel de puissance.
- Au début des années **1950**, l'idée d'utiliser de l'hydrogène dans un réacteur pour la propulsion d'avion.
- **1960:** À partir de cette date, la NASA utilise la pile à combustible pour alimenter en électricité ses véhicules spatiaux (capsules Apollo et Gemini)

II. INTRODUCTION:

Le nom hydrogène vient des deux mots : *hydro* = eau, et *gène* = générateur, donc le mot hydrogène signifie « générateur d'eau », c'est l'élément le plus abondant dans l'univers (Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies.), c'est le carburant du soleil (chaque seconde 620 millions de tonnes d'hydrogène sont converties en 615,7 millions de tonnes d'hélium)[4], Jupiter est constitué de 99,8% d'hydrogène et d'hélium.

L'hydrogène est un gaz diatomique, tient la première place dans la classification de Mendeleïev, il possède la plus simple structure atomique (un proton dans son noyau et un électron dans son atome), il porte les caractéristiques suivantes [3, 5, 6]:

- Incolore, inodore et non toxique;
- Très inflammable dans l'air: 4% à 74,5% (20°C et 1atm);
- Brûle avec une flamme peu visible et détone facilement;
- Plus léger que l'air;
- Réducteur très puissant;
- Masse molaire : 2,016 grs;
- Masse volumique : 0,085 Kg/m³;
- Densité gazeuse à 20,3K: 1,34 Kg/Nm³ et à 273K: 0,08988 Kg/m³;
- Température d'ébullition (1atm) : -252,7°C;
- Pouvoir calorifique inférieur : 2570 KCal/m³ (pris à 0°C et 1,013 bar absolue);
- Energie d'évaporation : 445 KJ/Kg;
- Energie théorique de liquéfaction : 14112 KJ/Kg;
- Energie d'inflammation : 0,020 mJ;
- Chaleur spécifique C_p : 14,3 KJ/Kg K;
- Chaleur spécifique C_v : 10,3 KJ/Kg K;
- Température d'auto inflammation dans l'air : 858 K ;
- Electronégativité (Pauling) : 2,1;
- Coefficient de diffusion dans l'air : 0,61 cm/s;
- Vitesse de flamme dans l'air : 260 cm/s;
- Vitesse de détonation dans l'air : 2,0 Km/s
- Distance moyenne entre les nucléons H₂: 0,074nm;
- La température de fusion à la pression de 101,33 Kpa : 13,8K;

- La solubilité dans l'eau à 101,33Kpa et 298K : $0,019\text{m}^3/\text{m}^3$;
- La conductance ionique de la dilution des ions H^+ dans l'eau à la température de 298K : $0,035\text{ m}^3\text{mol}^{-1}\Omega^{-1}$;
- 1Kg d'hydrogène correspond à:14,08 litre (volume liquide mesuré à la température d'ébullition et à la pression de 1,013bar) et : $11,74\text{ m}^3$ (volume de gaz mesuré à 1,013bar et 15°C) ;
- Pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence il faut 4,6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars.
- L'hydrogène possède un large domaine d'inflammabilité (4%-75%). Son énergie d'inflammation est environ 10 fois inférieure à celle des hydrocarbures classiques. Par contre, sa température d'auto inflammation est plus élevée (858°K). La flamme de la combustion de l'hydrogène dans l'air est quasi-invisible et très chaude (2000°C). Le tableau suivant montre les différentes caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et d'un hydrocarbure classique (le propane).

Propriétés	Unités	Hydrogène	Propane
Domaine d'inflammabilité dans l'air	<i>% vol</i>	4 - 75	2,1 – 9,5
Energie minimale d'inflammation	<i>mJ</i>	0,02	0,26
Température d'auto-inflammation	<i>°K</i>	858	760
Vitesse de combustion dans l'air à P_{atm} et P_{amb}	<i>cm/s</i>	265 - 325	30 - 40
Energie d'explosion	<i>g TNT/g produit</i>	24	10
	<i>kg TNT/cm³ gaz</i>	2,02	20,3

Tableau 1 : caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du propane.

La production de l'hydrogène représente en 2004 une masse de 550 Milliards de Nm^3 et en 2006 une masse de 631 Milliards de Nm^3 , utilisé essentiellement pour produire des acides (H_2SO_4 , HNO_3 ...), le méthanol et de l'ammoniaque (NH_3). La demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ en 2003, dominée majoritairement par le pétrole et le charbon suivis du gaz naturel, ce qui signifie que la production actuelle d'hydrogène ne couvrirait que 1,5% de la demande. Il y a donc de nombreux efforts à faire dans le domaine de la production en masse de l'hydrogène pour que celui ci atteigne une part significative (surtout en considérant une demande d'énergie mondiale en pleine croissance) [7].

	2004	
	10 Nm ³	%
A partir de ressources fossiles	530	96
Dont gaz naturel	260	48
Dont pétrole	170	30
Dont charbon	100	18
A partir de l'eau	20	4
Total	550	100

Tableau 2 : Production mondiale annuelle d'hydrogène en 2004.

	2004		2006	
	10 Nm ³	%	10 Nm ³	%
Usages captifs	500	91	601	95
Dont production d'ammoniac	250	45	212	33
Dont raffineries	185	34	320	51
Dont production de méthanol	40	7	50	8
Dont autres*	25	5	19	3
Usages marchands	50	9	30	5
Total	550	100	631	100

*Matières grasses et huiles, métaux, électronique, carburant cryogénique.

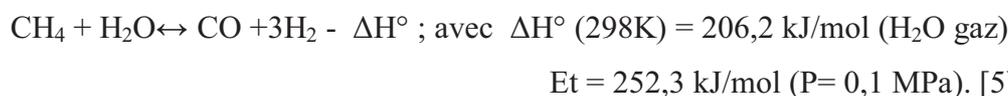
Tableau 3 : consommation mondiale annuelle d'hydrogène.

III. PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE:

A. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES ENERGIES FOSSILES:

1. LE VAPOREFORMAGE:

Le vaporéformage (reformage à la vapeur) consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de Nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en masse de Ni, cette transformation a lieu à haute température (840 à 950°C), à pression modérée (20 à 30 bars) et selon une réaction endothermique:



Le monoxyde de carbone produit dans la réaction réagit aussi avec l'eau selon l'équation suivante:



Avec $\Delta H^\circ = -41,1 \text{ kJ/mol}$ si tous les réactifs sont sous forme de gaz à pression et température ambiante et $\Delta H^\circ = -5,0 \text{ kJ/mol}$ si l'eau est liquide [5].

Alors le procédé de vaporéformage se sépare en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂.

La première réaction du reformage a lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂.

Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise un réacteur de Water Gas Shift pour traiter les gaz produits où s'effectue la troisième réaction dans des conditions plus appropriées de température environ 200°C. Enfin un réacteur Prox (dit d'oxydation préférentielle) permet l'élimination des dernières traces de CO par oxydation de celui-ci en CO₂. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂, H₂O, un peu de CO et du CH₄ avec des fractions molaires moyennes données dans le tableau suivant:

%H ₂	70
%CO ₂	28
%N ₂ , CH ₄ ,...	2
%CO	quelques ppm

Tableau 4 : composition du mélange gazeux en sortie de vaporéformage.

Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : l'adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire "PSA" (Pressure Swing Adsorption) permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99,99%. On peut également purifier le mélange avec des procédés cryogéniques, soit par refroidissement dans des échangeurs, ce qui permet d'obtenir H₂ avec 2 à 5 % de CO, soit par méthanisation. Dans ce dernier cas, on élimine d'abord une grande partie du CO₂ en le faisant réagir avec une solution d'hydroxyde de Sodium (NaOH) : le CO₂ se dissout alors sous forme d'ions carbonates. Le CO et le CO₂ restant réagissent ensuite avec H₂ en formant du méthane. On peut représenter les différentes étapes du vaporéformage pour les deux voies (méthanisation et Pressure Swing Adsorption) dans le tableau suivant:

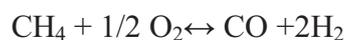
Etape	Méthanisation	PSA
1- Production de gaz de synthèse (vaporeformage)	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (CH_4 résiduel 3 à 8% vol)
2-Conversion du CO en H_2 et CO_2 (water-gas shift unit)	Conversion en 2 étapes $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (CO résiduel 0,3 à 0,8% vol)	Conversion en 1 étape $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (CO résiduel 1% ou 2 à 3%)
3-Elimination du CO_2	Décarbonatation -amines (MDEA ou MEA) -carbonate chaud (CO_2 résiduel 0,005 à 0,1%)	
4-Purification de l' H_2	Méthanisation du CO et CO_2 résiduaire $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	Adsorption sélective (PSA)
Remarque -Pureté de l' H_2 -Taux de récupération de H_2 (à partir du gaz de synthèse)	95 à 98% 98%	99,9% 85 à 90%

Tableau 5 : Les étapes du vaporeformage pour les voies méthanisation et PSA [8]

2. L'OXYDATION PARCIELLE:

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée l'oxydation partielle qui est également un processus de production maîtriser.

Dans le cas du méthane l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par les équations suivantes :



$$\Delta H^\circ (298K) = -35,7kJ/mol$$



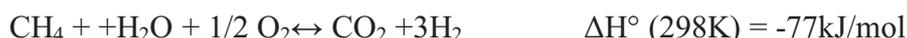
$$\Delta H^\circ (298K) = -319kJ/mol$$

Ces types des réactions sont exothermiques et se déroulent (en général) sans catalyseur.

Mais l'oxydation partielle du gaz naturel qui est composé essentiellement de méthane subit aux deux réactions suivantes:



Le bilan des deux réactions est :



La première réaction est exothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 2 et la deuxième réaction est également exothermique et presque complète.

Pour le bilan des deux réactions, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de : $6/16 = 0,375$ ou 37,5%.

Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco et ces différentes étapes sont présentées dans le tableau suivant:

Etape	Texaco (Trempe)	Shell (Chaudière de récupération)
1 - Production de gaz de synthèse (oxydation partielle)	$\text{C}_n\text{H}_m + (n/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{NCO} + (m/2)\text{H}_2$ (6)	$\text{C}_n\text{H}_m + (n/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{NCO} + (m/2)\text{H}_2$ (6)
2 - Conversion du CO en H ₂ et CO ₂ + désulfuration	$\text{NCO} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO}_2 + n\text{H}_2$ (2bis) puis désulfuration	désulfuration puis $n\text{CO} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO}_2 + n\text{H}_2$ (2bis)
3 - Elimination du CO ₂	Décarbonatation	Décarbonatation
4 - Purification de l'H ₂	Méthanisation <i>ou</i> PSA	Méthanisation <i>ou</i> PSA
• Méthanisation du CO et CO ₂ résiduaire <i>ou</i> • PSA*	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (5) Adsorption sélective	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (5) Adsorption sélective
Remarques - Pureté de l'H ₂ - Taux de récupération de l'H ₂ (à partir du gaz de synthèse)	99,9% (PSA) 85 à 88% (PSA)	99,9% (PSA) 85 à 88% (PSA)

* La décarbonatation n'est pas nécessaire si le gaz de purge du PSA à faible PCI (2500 kJ/Nm³) peut être utilisé comme combustible dans l'unité.

Tableau 6 : Les étapes de l'oxydation partielle pour les procédés Texaco et Shell [8]

La production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane augmente avec la température de processus, mais atteint une valeur de plateau à environ 1000 K. L'efficacité théorique est semblable à celle de la vaporéformage conventionnelle, mais il exige un peu d'eau [5].

3. LE REFORMAGE AUTOTHERME:

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporéformage présentée dans les équations suivantes:



Ce procédé sert à compenser les réactions endothermiques du vaporéformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bars et température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz obtenu est : 68% H₂, 20% CO, 10% CO₂, un peu de CH₄ et de N₂.

4. REFORMAGE PLASMA:

La dissociation par plasma signifie la conversion du méthane provenant du gaz naturel, des déchets solides municipaux ou de la biomasse grâce à l'application d'une décharge de plasma à basse température produite électroniquement. Les extrants dépendent de la température, de la durée de la réaction et de la matière première. Le carbone peut être stocké pour être revendu comme produit chimique de base et l'hydrogène est utilisé dans une variété d'appareils répondant à des besoins énergétiques ou de transport.

B. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR DECOMPOSITION D'EAU:**1. PAR ELECTROLYSE DE L'EAU (voir chapitre 2)**

Ce processus repose sur la dissociation de la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (l'hydrogène et l'oxygène) par l'effet de l'énergie électrique.

2. A PARTIR D'UN REACTEUR NUCLEAIRE:

L'énergie nucléaire est une source d'électricité importante. Au cours des prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter vers les créneaux suivants :

- ✓ électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses ;
- ✓ utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel ;
- ✓ électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires;
- ✓ production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires.

Les deux derniers modes de production sont ceux qui connaissent les plus gros efforts de recherche actuellement.

3. PHOTOLYSE DE L'EAU:

La photolyse de l'eau est le procédé qui consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène par l'effet de la lumière. Sa mise en œuvre s'opère par éclairage d'un photocatalyseur à semi-conducteur à large Gap (comme TiO_2 et AsGa) immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.

Ces semi conducteurs fournissent la tension suffisante pour la décomposition de l'eau mais ils n'absorbent qu'une partie du spectre lumineux et le rendement de conversion reste

faible. Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption lumineuse. Cette amélioration peut être obtenue par modification de la structure du semi-conducteur ou par couplage avec des structures photosensibles comme des films colorants qui absorbent une partie plus large du spectre lumineux.

C. LA GAZEIFICATION DU CHARBON:

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est aujourd'hui plus qu'utilisée en Afrique du Sud et en Chine. Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge du charbon (soit à l'état solide ou sous forme de boue) avec un oxydant (généralement de l'air ou de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau) à une température de 1000 à 1500°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de Water Gas Shift, le CO₂ formé étant ensuite dissous.

IL existe une grande variété de procédés de gazéification qui diffèrent par l'état de la charge initiale fournie au réacteur et par sa configuration globale. Les principaux types de procédés sont présentés dans le tableau suivant:

Gasifier	Type	Feed	Oxidant	Temperature
Texaco	Entrained flow	60-70% coal/water slurry	95% pure oxygen	1450-1500 °C
E-GAS	Entrained flow	50-70% coal/water slurry	Oxygen	Stage 1: 1315-1425 °C
Shell	(two-stage) Entrained flow	(75-80% fed to first stage) Dry pulverised coal (nitrogen or product gas transported)	Air or oxygen and steam	Stage 2: 1040 °C > 1370 °C
PRENFLO (MHI, ABB-CE, VEW/Steinmuller, Hitachi, GSP)	Entrained flow	Dry pulverised coal	85% pure oxygen	-
KRW	Fluidised bed	Crushed coal (mixed with limestone sorbent for sulphur removal)	Air or oxygen	-
Kellogg	Transport reactor	Crushed coal (mixed with limestone sorbent for sulphur removal)	Air or oxygen and steam	~1040 °C
Lurgi dry ash	Moving bed	Crushed coal	Air or oxygen and steam	260-540 °C (top) 1100 °C (bottom)
British Gas/Lurgi	Fixed bed	Coal/briquette/fines/flux mixture	Air or oxygen and steam	~570 °C (exit)

Tableau 7 : caractéristiques des principaux procédés de gazéification [9].

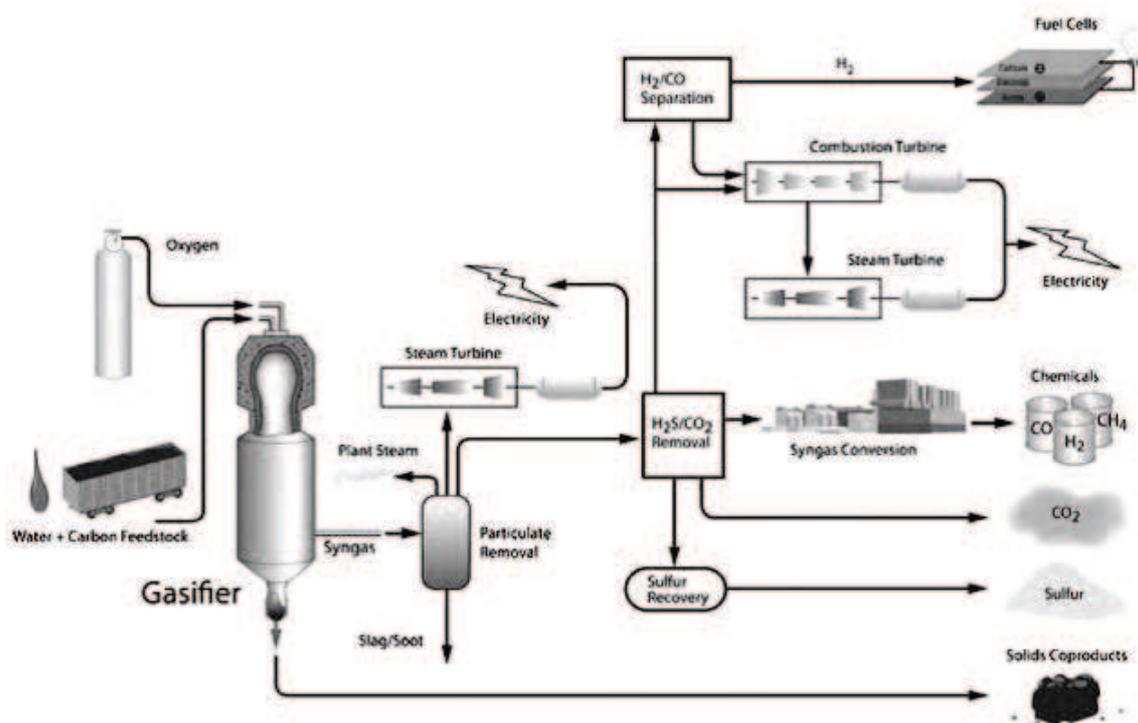


Figure 1 : Diagramme schématisé de procédé catalytique de gazéification [10]

D. LA GAZEIFICATION ET LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE:

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone.

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, où la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, de l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification.

La pyrolyse de la biomasse produit un produit liquide appelé bio-huile comme le pétrole, contient une gamme étendue de composants qui peuvent être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables.

Cependant, à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants peuvent être transformés en produits, y compris l'hydrogène.

Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur, comme les résines phénoliques, et de l'hydrogène. Enfin, il est important de noter que tout ceci n'est encore qu'à l'état de recherche.

E. LA PRODUCTION D'HYDROGENE BIOLOGIQUE

Les micro-organismes (les enzymes permettant la réduction de protons à l'hydrogène) produisent principalement l'hydrogène selon deux méthodes : par photosynthèse et par fermentation. Outre le besoin de lumière, la grande différence entre les deux processus est la provenance des électrons pour la réaction. Parmi ces mécanismes, on compte plusieurs méthodes spécifiques :

- ✓ la photolyse de l'eau par les algues et les cyanobactéries photosynthétiques,
- ✓ la photofermentation d'acides organiques par des bactéries photosynthétiques,
- ✓ la fermentation anaérobie de composés organiques,
- ✓ un procédé hybride en deux étapes de fermentation anaérobie suivi d'une photofermentation.

La photolyse de l'eau : La photolyse de l'eau par des algues et des cyanobactéries photosynthétiques est aussi appelée biophotolyse directe. Ce procédé fonctionne par le biais de l'appareillage photosynthétique de ces organismes. Cette méthode de production d'hydrogène pourrait être attrayante pour le secteur industriel puisque l'hydrogène produit provient du scindage de l'eau. Cette simplicité pourrait rendre la biophotolyse de l'eau plus efficace que certaines alternatives au niveau du rendement énergétique.

La photofermentation : La photofermentation est un procédé qui tire profit de l'énergie solaire pour la croissance de l'organisme. Cependant, contrairement à la photosynthèse qui utilise l'eau comme donneur d'électrons, la photofermentation utilise plutôt des molécules organiques pour fournir les électrons qui sont requis pour la croissance. Un avantage de poids pour la photofermentation est le fait qu'une très grande diversité de substrats peut être utilisée comme donneur d'électrons. Par exemple, l'acide butyrique, l'acide succinique, l'acide lactique, l'acide malique et l'acide acétique sont tous des donneurs d'électrons potentiels.

Contrairement à la biophotolyse directe, qui produit l'hydrogène via la chaîne de transport d'électrons grâce au transfert d'électron entre Fd(ox) et l'hydrogenase, l'évolution d'hydrogène par photofermentation se produit grâce à l'action de la nitrogénase. La réaction générale catalysée par le procédé de photofermentation peut être illustrée par la formule suivante :

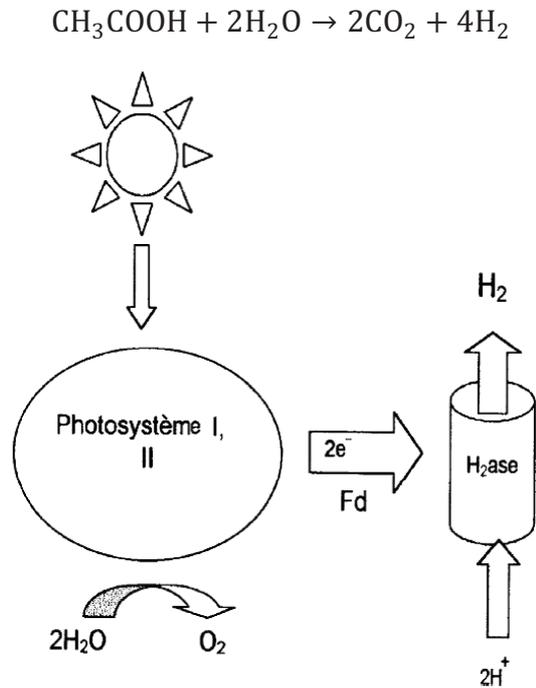


Figure 3 : Schématisation de la production d'hydrogène par biophotolyse directe. [5]

CHAPITRE 2

PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE DE L'EAU

I. INTRODUCTION:

L'hydrogène présente certaines caractéristiques physico-chimiques avantageuses d'un point de vue énergétique car il est très léger (masse volumique = 0,09 kg/m³, à 0°C) et qui possède un pouvoir calorifique très élevé.

Dans le contexte énergétique actuel, les propriétés physiques et environnementales de l'hydrogène font de lui un vecteur énergétique de qualité en association avec l'électricité.

Bien qu'il soit très abondant sur Terre (via la ressource en eau planétaire), l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Actuellement, sa production est essentiellement effectuée par reformage du gaz naturel. Une très faible proportion d'hydrogène est produite par électrolyse de l'eau (moins ou égale à 1% de la production mondiale).

Cette voie de production est envisagée lorsqu'une très grande pureté d'hydrogène est souhaitée ou pour la synthèse de petites quantités. Elle constitue, en outre, une réponse environnementale propre à la problématique énergétique mondiale.

Ce chapitre a pour objet de détailler le mode de la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau.

II. PRINCIPE GENERAL :

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique, qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement (les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode). Cette tension dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction, ce potentiel théorique de la décomposition est de 1,481 V à 298 K mais les valeurs classiques des potentiels de cellules industrielles sont de l'ordre de 1,7 à 2,1 V, ce qui correspond à des rendements de 70 à 85%.

Quand la tension appliquée est suffisante des réactions se produisent aux interfaces électrolyte électrodes :

À l'anode: oxydation avec émission d'électrons



À la cathode: réduction avec capture d'électrons



Les ions d'hydrogènes sont transportés à travers l'électrolyte par la différence de potentielle électrique V.

La réaction globale est :

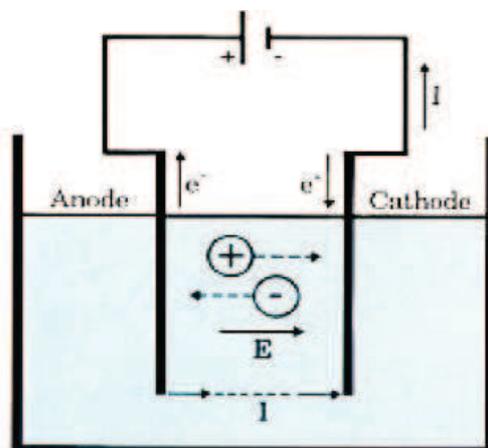
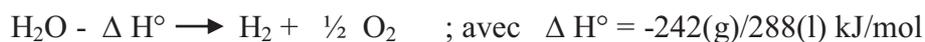


Figure 4 : Mécanisme de l'électrolyse

1) Relation de Nernst :

L'abandon dans un électrolyte (sous courant nul), une électrode prend une tension E_0 . Cette tension, qui correspond à un équilibre entre les espèces présentes, est appelée potentiel d'équilibre et suit la relation de Nernst :

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}}$$

Où:

E_0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode,

E_0^0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode dans les conditions standard (activités des espèces oxydantes et réductrices égales à l'unité),

R : Constante molaire des gaz parfaits,

F : Constante de Faraday,

T : Température absolue,

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans le processus électrochimique,

A_{ox} : Activité de l'espèce oxydante,

A_{red} : Activité de l'espèce réductrice.

Première partie: L'hydrogène / Chapitre 2: Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Le tableau suivant donne des valeurs du potentiel d'équilibre standard de quelques couples électrochimiques (à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

Métal	Réaction à l'électrode	Potentiel d'équilibre (volts)
Magnésium	$Mg=Mg^{2+}+2e^{-}$	-2.34
Béryllium	$Be=Be^{2+}+2e^{-}$	-1.70
Aluminium	$Al=Al^{3+}+3e^{-}$	-1.67
Manganèse	$Mn=Mn^{2+}+2e^{-}$	-1.05
Zinc	$Zn=Zn^{2+}+2e^{-}$	-0.76
Chrome	$Cr=Cr^{3+}+3e^{-}$	-0.71
Fer	$Fe=Fe^{2+}+2e^{-}$	-0.44
Nickel	$Ni=Ni^{2+}+2e^{-}$	-0.25
Plomb	$Pb=Pb^{2+}+2e^{-}$	-0.13
Hydrogène	$H_2=2H^{+}+2e^{-}$	-0.00
Cuivre	$Cu=Cu^{2+}+2e^{-}$	+0.34
Cuivre	$Cu=Cu^{+}+e^{-}$	+0.52
Argent	$Ag=Ag^{+}+e^{-}$	+0.80
Platine	$Pt=Pt^{2+}+2e^{-}$	+1.20
Or	$Au=Au^{3+}+3e^{-}$	+1.42

Tableau 8 : Echelle de Nernst des potentiels normaux d'équilibre.

2) Tension d'électrolyse

En fonctionnement normal d'une cellule d'électrolyse, la tension V obéit à une loi de la forme suivante :

$$V = (E_0 + X)_{anode} - (E_0 + X)_{cathode} + RI$$

Où:

E_0 : Potentiel d'équilibre des électrodes,

X : surtension d'électrodes,

RI : chute ohmique due à la résistivité de l'électrolyte.

3) Loi de Faraday

La loi de Faraday exprime la relation qui lie la quantité d'électricité traversant une cellule d'électrolyse à l'amplitude des réactions se produisant aux interfaces électrodes-électrolyte :

$$P = R_F \frac{M}{n} \frac{It}{N \cdot e_0}$$

Où:

P : Masse de constituant mise en jeu au cours de la réaction (g),

R_F : Rendement de courant,

M : Masse molaire du constituant (g),

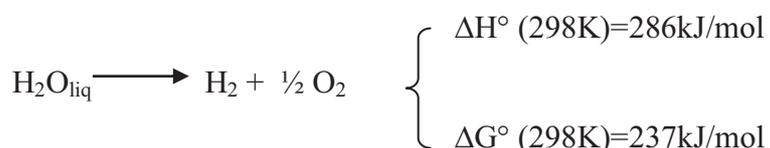
It : Quantité d'électricité traversant la cellule (C),

n : Nombre d'électrons- grammes échangés lors de la réaction,

N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$ pour une mole,

e_0 : Charge de l'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

4) Tension de la cellule:



4.1-Tension réversible et tension thermoneutre :

✓ La tension réversible E_{rev} d'une cellule d'électrolyseur correspond à l'énergie libre ΔG^0 nécessaire pour décomposer la molécule d'eau. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule suivante :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G^0}{nF}$$

Où :

E_{rev} : Tension réversible pour électrolyser l'eau (V),

ΔG^0 : Énergie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol),

F : Constante de Faraday ; $F = 96493$ C/mol,

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

Dans ce cas $E_{rev} = 1,22 \text{ V}$ à 298K

✓ La tension thermoneutre (E_{th}) correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Elle est donnée par la formule suivante :

$$E_{th} = \frac{\Delta H^0}{nF}$$

E_{th} : Tension thermoneutre (V)

ΔH^0 : Enthalpie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)

F : Constante de Faraday (C/mol)

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction

Dans ce cas $E_{th} = 1,48 \text{ V}$ à 298K.

On constate que deux types de fonctionnement sont possibles en fonction de la tension de l'électrolyseur :

- $E_{rev} < U < E_{th}$: Un apport extérieur de chaleur est nécessaire aux cellules d'électrolyse.
- $U > E_{th}$: La chaleur est alors produite par la réaction.

4.2- Tension pratique :

Pratiquement, la tension d'électrolyse est toujours supérieure à la tension réversible à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans le procédé. Cette Figure présente de manière schématique l'ensemble de ces irréversibilités.

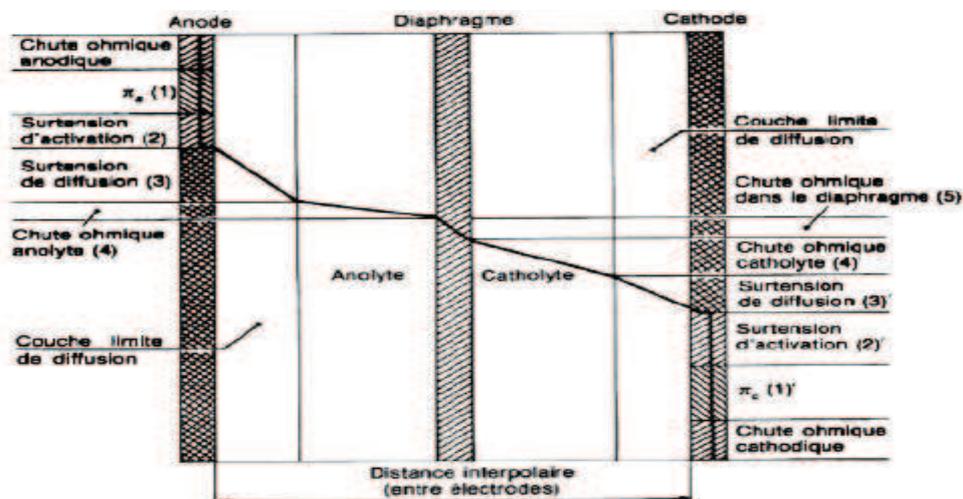


Figure 5 : irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse. [11]

O.ullberg propose de représenter la tension pratique d'un électrolyseur de la manière suivante:[12]

$$U = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_0 I$$

Où:

E_{rev} : Tension réversible (V) ;

η_c : Surtension cathodique (V) ;

η_a : Surtension anodique (V) ;

R_0 : Résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes-membranes-électrolyte (W) ;

I : Intensité de cellules (A).

Les trois dernières limitations représentent les pertes électriques, la tension d'efficacité η_u d'un électrolyseur fonctionnant avec un courant I est définie par:

$$\eta_u = E_{rev}/U$$

Des efforts sont faits pour augmenter le rendement à 80% ou plus, l'une des méthodes qui font augmenter la température de fonctionnement typiquement aux environs de 1500°C et optimiser la conception d'électrode utilisée et le choix de catalyseur.

5) Effet de la température sur la tension d'électrolyse:

Des études expérimentales montrent que l'ensemble des irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse diminue lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente. La résistance ionique, qui est prépondérante, diminue alors, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et donc sa consommation énergétique.

L'augmentation de température est limitée par la tenue des matériaux de l'électrolyseur. Au-delà d'une certaine température, il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression afin de réduire les pertes d'eau par évaporation.

On peut observer sur la figure suivante la possibilité d'obtenir des rendements élevés, voire supérieurs à 100 % (à faible intensité) dans le cas où la chaleur serait apportée à la réaction de manière externe.

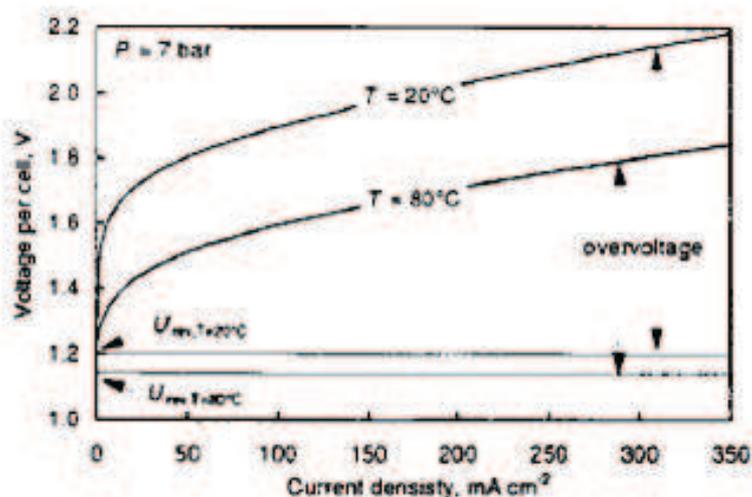


Figure 6 : Effet de la température sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin [13].

6) Effet de la pression sur la tension d'électrolyse

Pour des raisons thermodynamiques, l'augmentation de la pression tend à augmenter la tension de l'électrolyseur et donc à diminuer son rendement énergétique, pratiquement l'influence de la pression sur la tension de cellule à densité de courant et température constantes dépend de la technologie de l'électrolyseur.

Pour la technologie dite « zero gap » (plaques bipolaires), on n'observe aucune influence de la pression. Cette constatation pousse les industriels à développer des électrolyseurs à plaques bipolaires dont la pression de fonctionnement est supérieure à 30 bars. Ils peuvent ainsi s'affranchir d'un étage de compression, très énergivore, pour conditionner les gaz produits à 200 bars.

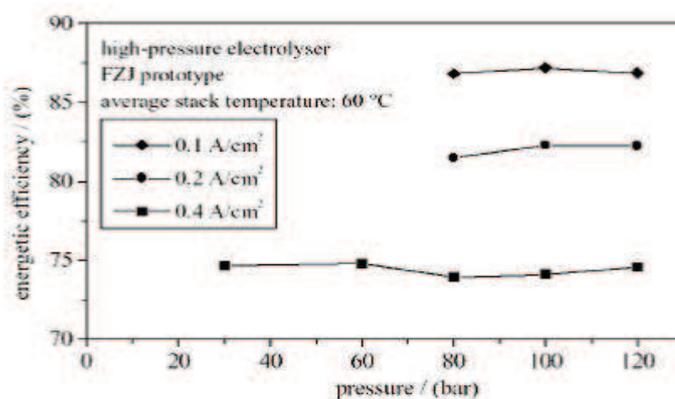


Figure 7 : Effet de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie «zéro gap" [14].

7) Effet de la pression sur la pureté des gaz produits:

La pureté des gaz (principalement l'oxygène) dépend à la fois de l'intensité et de la pression.

La Figure suivante nous montre que la concentration de l'hydrogène dans l'oxygène augmente avec la pression. A faible intensité et à pression constante, le débit d'hydrogène produit est faible. Du fait de la petite taille des molécules d'H₂, ce gaz diffuse à travers la membrane pour se rendre du côté anodique où est produit l'oxygène. Ce phénomène est constant quelle que soit l'intensité. L'oxygène produit est donc moins pur lorsque l'intensité est faible. Cette diffusion peut entraîner un risque d'explosion (si la concentration d'hydrogène dans l'oxygène atteint la valeur critique de 4% en volume).

C'est pourquoi on équipe habituellement les électrolyseurs de capteurs pour mesurer la concentration d'hydrogène dans l'oxygène produit. Enfin, on limite généralement le fonctionnement de l'électrolyseur à une intensité minimale et donc à une puissance minimale pour éviter la production d'un mélange explosif. Ce régime minimal augmente lui aussi avec la pression.

Bien que l'augmentation de la pression de fonctionnement de l'électrolyseur soit favorable d'un point de vue énergétique (on peut s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits, réduisant ainsi la consommation électrique du système), elle pénalise la qualité des gaz produits, à faible régime.

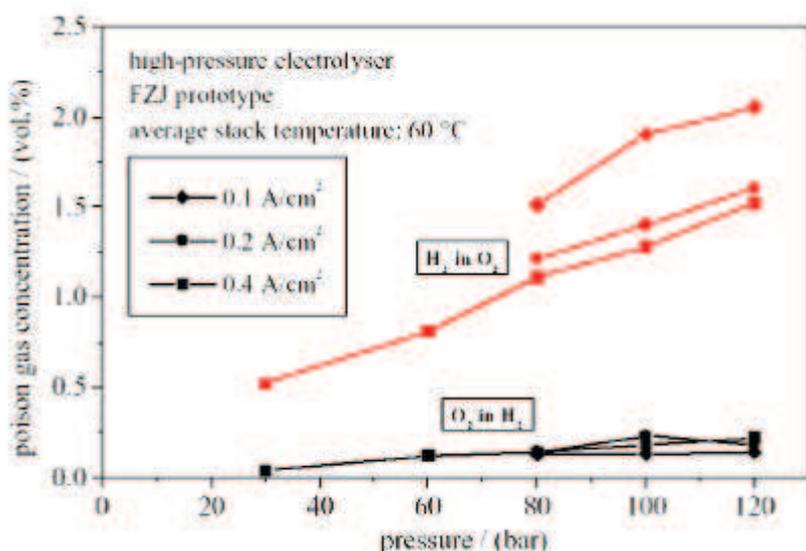


Figure 8 : Effet de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline [14].

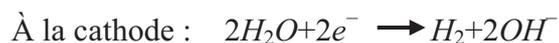
III. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS:

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 à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH⁻) et potassium (K⁺).

Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :



La figure ci-après illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline.

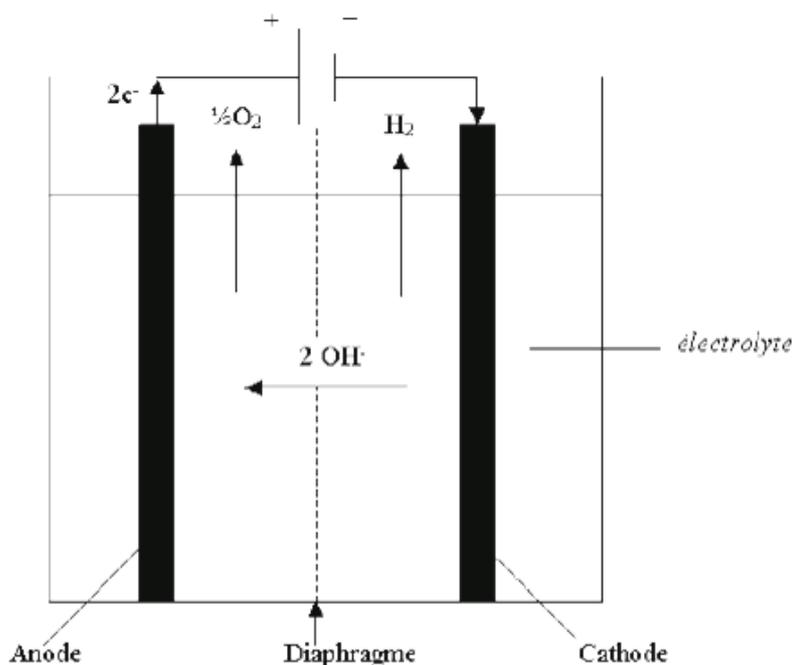


Figure 9 : principe de l'électrolyse alcaline.

L'anode est généralement en nickel ou en acier doux. Un dépôt surfacique catalytique est utilisé pour réduire les surtensions cathodiques. Il est constitué d'alliages de Nickel

Première partie: L'hydrogène / Chapitre 2: Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

(Nickel- Soufre, Nickel de Raney, Nickel-Zinc) ou d'oxydes métalliques (alliages de Fer, Cobalt et Tungstène).

En 2002, de nombreuses recherches ont encore lieu pour développer de nouveaux alliages de Nickel. Les alliages associés aux métaux de transition tels qu'Al, Zn, Fe, Co, Cr et Mo sont présentés comme les plus prometteurs.

La cathode est en acier nickelé ou en nickel massif. Le dépôt catalytique est un alliage Ni-Co avec une structure spinelle [15].

Le diaphragme apparaît comme un élément clé des électrolyseurs alcalins au même titre que les électrodes. Jusqu'au milieu des années 90, le matériau le plus utilisé pour constituer le diaphragme est l'amiante. Les problèmes de santé relatifs à l'amiante ont conduit au développement de matériaux de substitution. La Zirconie était proposée mais non compatible avec une utilisation industrielle en raison de son coût élevé. Aujourd'hui, le matériau de base des diaphragmes semble être le nickel, sous formes d'oxydes.

On peut également noter l'emploi de membranes alcalines telles que IMET® (Inorganic Membrane Electrolysis Technology) proposées par "Hydrogen Systems". La pression d'utilisation de tels systèmes est de 4 à 30 bars pour une consommation spécifique de 4,2 kWh/Nm³. Les débits d'hydrogène sont dans la gamme 1 à 60 Nm³/h.

L'électrolyte est généralement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Sa concentration massique est déterminée afin que l'électrolyte présente une conductivité maximale à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. On peut ainsi noter les concentrations typiques suivantes :

- 25% en masse pour une température de 80 à 90°C ;
- 30-35% à 120°C ;
- 40% à 160°C.

Les solutions de potasse sont préférées aux solutions de soude car elles présentent une meilleure conductivité à une température donnée. L'électrolyte doit présenter des concentrations en chlorures et en sulfates inférieures à 0,01 % en masse car ces composés détruisent la protection par nickelage ou le Nickel massif des anodes.

Actuellement, les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90 °C. Pour des températures de fonctionnement supérieures, on parle d'électrolyse alcaline dite avancée. Dans les années 90, la technologie alcaline dite avancée avait une température de fonctionnement plus de 180°C. Au-delà, la tenue mécanique et chimique des matériaux n'est pas suffisante [16].

Il faut également noter que de tels niveaux de températures en technologie alcaline avancée nécessitent un fonctionnement sous pression. Cette technologie n'a véritablement pas pu être développée commercialement notamment à cause de la mauvaise tenue des matériaux à ce niveau de température.

La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 jusqu'à environ 30 bar (absolus). Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. Un fonctionnement à une pression plus élevée permettrait de s'affranchir de cet organe de compression. Des recherches sont actuellement en cours pour optimiser la filière de production d'hydrogène électrolytique (optimisation des électrolyseurs notamment en technologie alcaline ; adaptation des auxiliaires à la technologie ; stockage à haute pression de l'hydrogène produit ; stockage de l'oxygène produit).

Les électrolyseurs à technologie alcaline présentent une gamme de puissance allant du kW au MW. Les températures de fonctionnement sont généralement incluses dans l'intervalle 80- 90°C pour des pressions inférieures à 30 bars. Les rendements énergétiques de tels électrolyseurs sont de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures (soit environ 18 ans) [17].

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 Figure suivante:

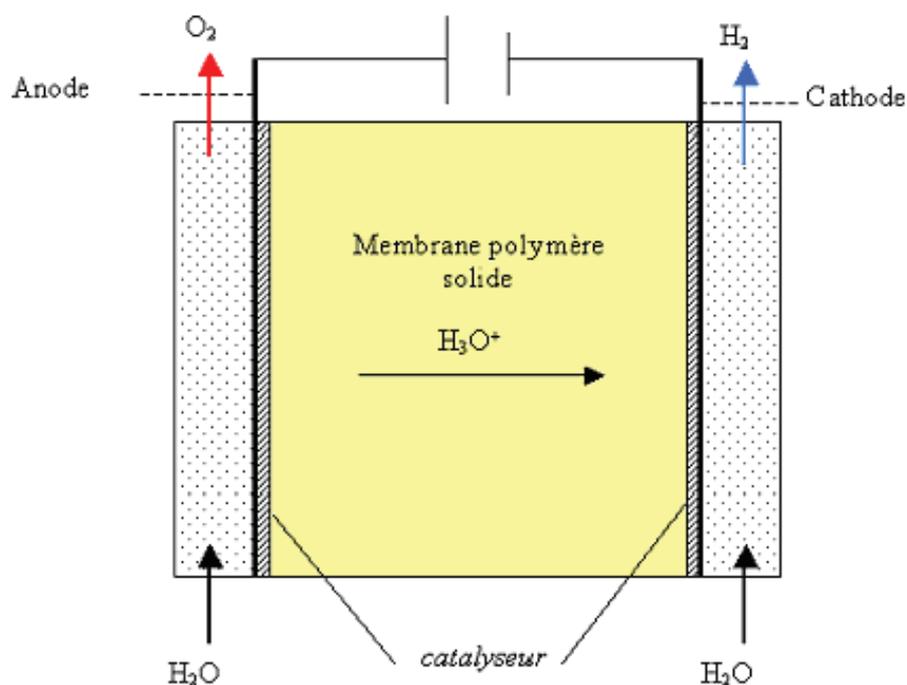


Figure 10 : principe schématique de l'électrolyse PEM.

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.

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir).

La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur.

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (SO_3H). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H^+ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO_3^- . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer [18].

Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite nafion[®] commercialisée et fabriquée par Du Pont de Nemours, le Nafion[®] de masse équivalente de 1100 g/mol, que nous appellerons donc "Nafion[®] 1100" est, jusqu'à présent, le seul produit disponible commercialement en grandes quantités. Il existe en trois épaisseurs : 175 μm (Nafion[®] 117 : 7 mils.), et plus récemment 125 μm (Nafion[®] 115 : 5 mils.) voire 50 μm (Nafion[®] 112 : 2 mils.). Il s'agit d'un poly (perfluoroéthène) substitué aléatoirement par des chaînes perfluorées, elles-mêmes terminées par un groupement sulfonique. Sa structure est la suivante :

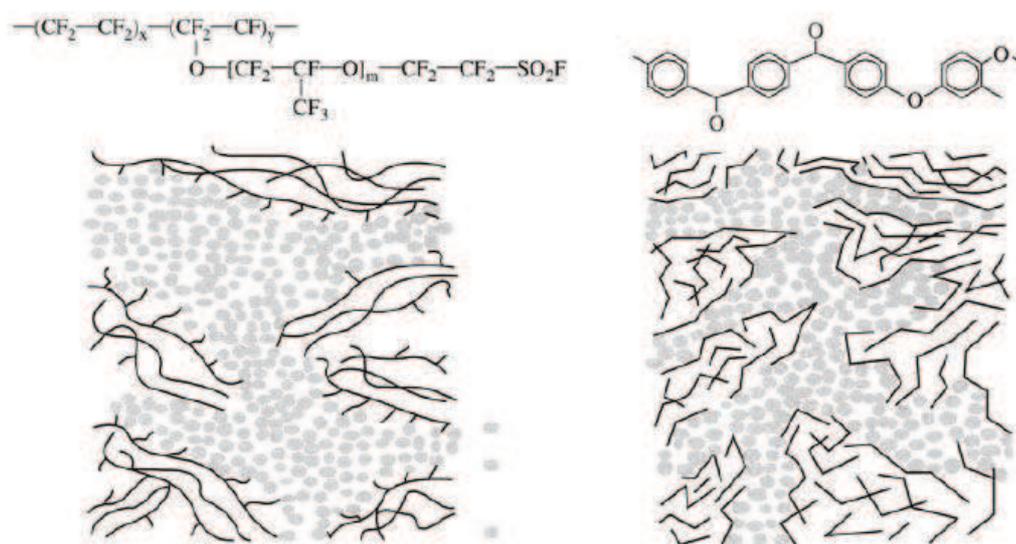


Figure 11 : illustration schématique des microstructures du Nafion[®] -117 [19].

De nombreuses recherches sont en cours afin de trouver un matériau de substitution au nafion[®] en raison de son prix élevé.

Les températures pratiques de fonctionnement varient entre 80 et 120°C pour des pressions comprises entre 0,1 et 0,7 MPa (surfaces d'électrodes jusqu'à 2500 cm²). La Figure suivante montre que des rendements de plus de 90% peuvent être atteints pour un électrolyseur PEM en développement dans le cadre du programme WE-NET [20].

Les objectifs de développement de ce programme sont d'atteindre les conditions opératoires suivantes :

- Température = 80°C
- Pression = 0,7 MPa
- Surface d'électrode = 2500 cm²
- Rendement de 90% (par rapport au PCI de l'H₂)
- Densité de courant : 1A/cm²

Travail à une pression suffisante (> 1 MPa) permettrait de s'affranchir d'au moins un étage (voire de l'unité entière) de compression en sortie d'électrolyseur, ce qui conduirait à diminuer considérablement les coûts des systèmes PEM.

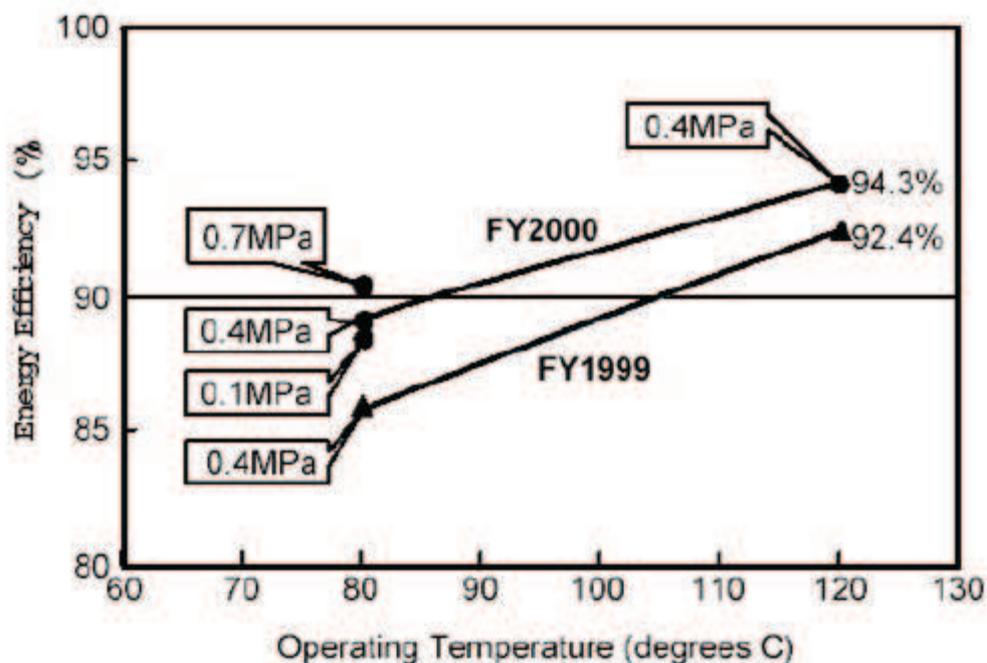


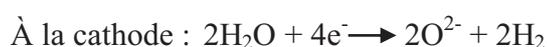
Figure 12: Evolution du rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM [20].

Les électrolyseurs PEM commercialisés par Proton Energy Systems présentent des densités de courant de 1,2 A/cm² avec une surface de 929 cm². Les surfaces commercialisées sont de 28, 93 et 929 cm². Des tests de durée de vie de 60 000 heures avec un bon comportement des électrolyseurs PEM sont annoncés. [21]

3) Electrolyseurs à haute température

Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O_2^- . Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte :

- ✓ Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :



- ✓ Electrolyte à conduction protonique :

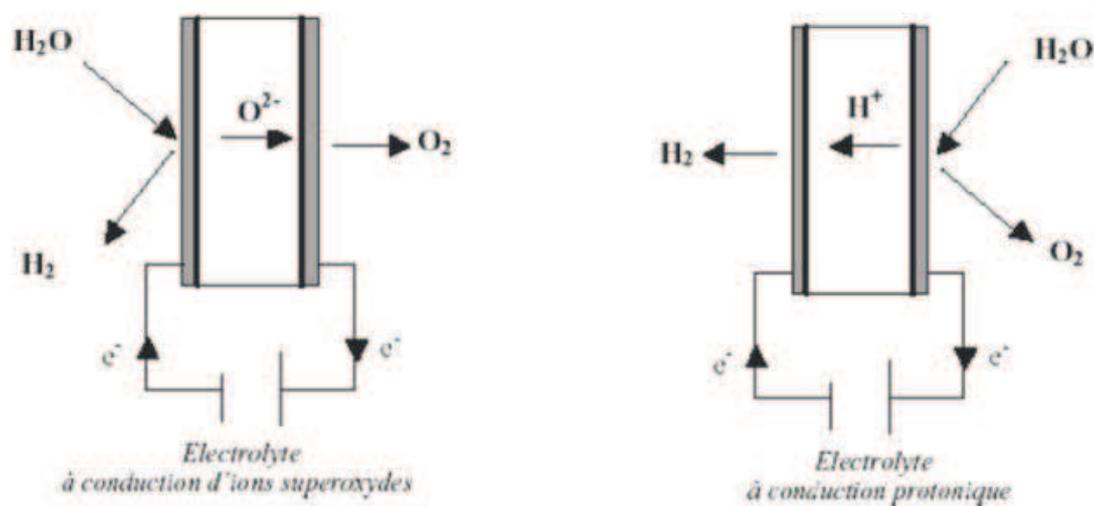


Figure 13 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue

cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique.

L'anode est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet (Ni+ZrO₂).

La cathode est constituée de billes de nickel cofritté ou de cobalt voire de nickel de Cermet. L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Des oxydes mixtes de structures perovskites La-xSrxMO_{3-d} (M : Mn, Co) sont également utilisés. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium.

Il existe deux types d'électrolyte, les électrolytes à conduction d'ions superoxydes et ceux à conduction protonique. Dans le cas de l'électrolyte à conduction d'ions superoxydes, on utilise une céramique en zircone. Concernant l'électrolyte à conduction protonique, on utilise les oxydes de cérium et de zircone.

L'emploi de matériaux céramiques pour l'électrolyte présente certains avantages tels que l'absence de corrosion mais la fragilité des matériaux céramiques limite la taille des cellules d'électrolyse envisageables.

L'électrolyse à haute température s'effectue dans une gamme de températures qui variant entre 700 et 1000 °C. La tension d'une cellule varie entre 0,8 et 0,9 V à courant nul, au lieu d'environ 1,25 V (à 70 °C) pour l'électrolyse alcaline.

Au niveau du cœur de l'électrolyseur, l'énergie nécessaire à la production d'1 Nm³ d'hydrogène est comprise entre 3 et 3,5 kWh ; le rendement énergétique est compris entre 80 et 90 %.

IV. COMPARAISON DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES :

Depuis 1998, une étude bibliographique est menée sur l'électrolyse de l'eau en technologie alcaline dans le cadre du programme WE-NET. Cette étude a pour but de comparer cette technologie par rapport à l'électrolyse PEM de l'eau. La Figure suivante permet ainsi d'esquisser une première comparaison.

On constate que la technologie alcaline à haute température et haute pression (dite technologie avancée) possède actuellement les meilleurs rendements pour des densités de courant inférieures à 1 A/cm².

Quand les objectifs du programme WE-NET concernant l'électrolyseur PEM (rendement de 90% pour une densité de courant de 1 A/cm²) seront atteints, cette technologie sera alors beaucoup plus intéressante que celle citée précédemment, les conditions de

température et dépression étant beaucoup moins pénalisantes d'un point de vue énergétique. En outre l'absence de liquides corrosifs (KOH pour l'électrolyse alcaline) favorisera son utilisation.

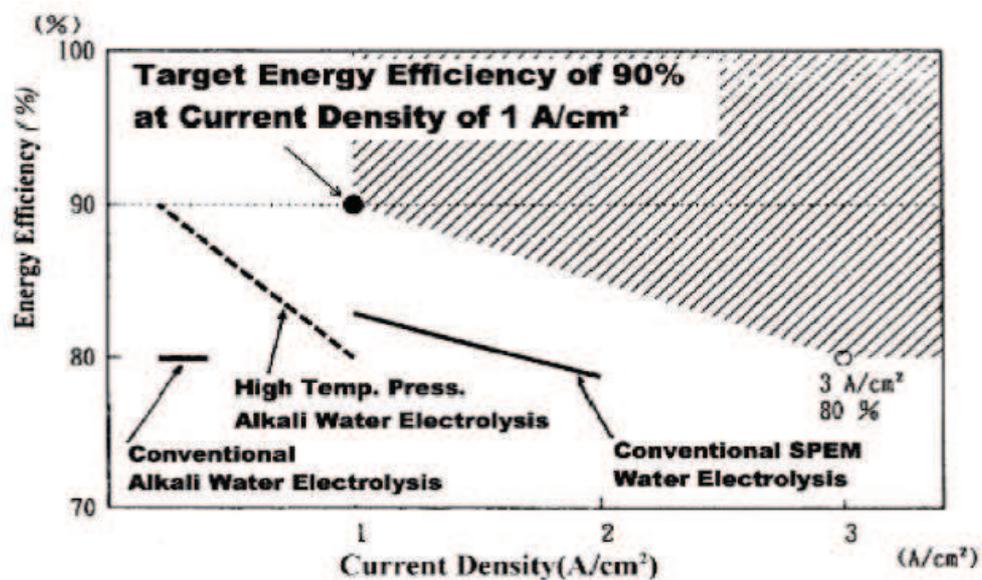


Figure 14 : rendements des différentes technologies d'électrolyseurs. [22]

La très bonne fiabilité de la technologie alcaline est vraisemblablement un de ses principaux avantages. On annonce des durées de vie de 10 ans voire 30 ans avec une importante fréquence d'utilisation. La technologie alcaline est donc excellente d'un point de vue économique.

CHAPITRE 3

PARTIE EXPERIMENTALE

I. DESCRIPTION DE LA MAQUETTE

Elle comprend un électrolyseur, un générateur de tension, un voltmètre et un chronomètre.

L'électrolyseur est un bain électrolytique rempli d'eau avec une salinité de 10 à 40 g/l de NaCl pour que la solution devienne conductrice. Les électrodes sont en graphite durant les essais. Les gaz générés (hydrogène et oxygène) sont récupérés dans des burettes en verre et l'alimentation se fait par le biais d'un générateur de tension continue à la place d'une source d'alimentation d'origine renouvelable (panneau solaire PV).

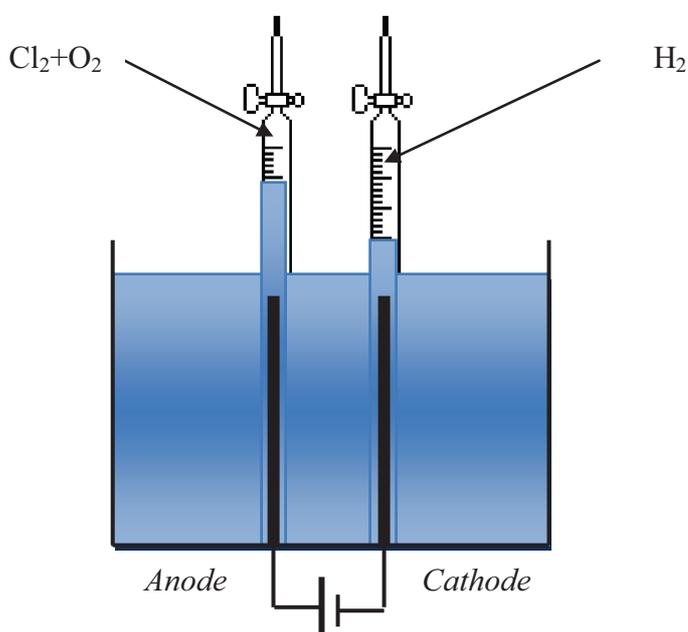


Figure 15 : schéma de la maquette.

1) À la cathode (électrode négative):

Les ions positifs (Na^+) sont attirés vers la cathode, chaque ion est entouré d'un cortège de molécules d'eau.

Certaines des molécules d'eau se séparent en un ion H^+ et un ion OH^- . Les ions H^+ se combinent avec des électrons de l'électrode et deviennent des atomes d'hydrogène (H).

En suite elles se regroupent en paires et s'en vont vers la surface de l'eau sous forme de molécules d'hydrogène (H_2).

Quatre électrons provenant de la source viennent remplacer les quatre électrons utilisés pour former deux molécules de H₂ suivant la réaction :



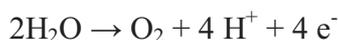
2) À l'Anode (électrode positive) :

Les ions négatifs (Cl⁻) sont attirés vers l'anode, chaque ion est entouré d'un cortège de molécules d'eau.

Certaines des molécules d'eau se séparent en un ion O⁻² et 2 ions H⁺. Les deux électrons en trop de chaque ion O⁻² se font arracher par l'anode et deviennent des atomes d'oxygène (O).

En suite les atomes d'oxygène se groupent par paires et s'en vont vers la surface de l'eau sous forme de molécules d'oxygène (O₂). Les quatre électrons captés par l'électrode positive sont attirés vers la source de tension. Les ions H⁺ restés autour des ions négatifs vont éventuellement se combiner avec des ions OH⁻ restés autour des ions positifs pour former des molécules d'eau.

La réaction à cette électrode s'écrit donc :



On remarque que le chlore est récupéré au niveau de l'anode en même temps que l'oxygène avec une odeur et coloration spécifiques (eau de javel).

II. RESULTATS ET DISCUSSION:

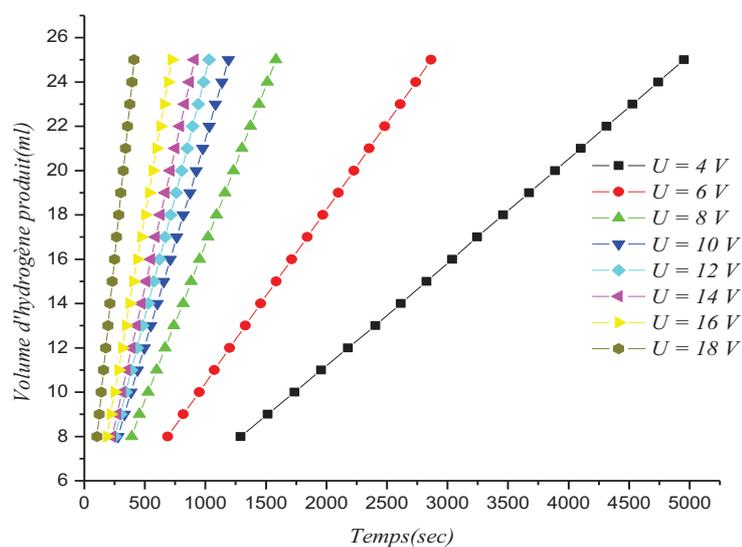


Figure 16: Volume d'hydrogène produit en fonction de temps pour une salinité de 10 g/l

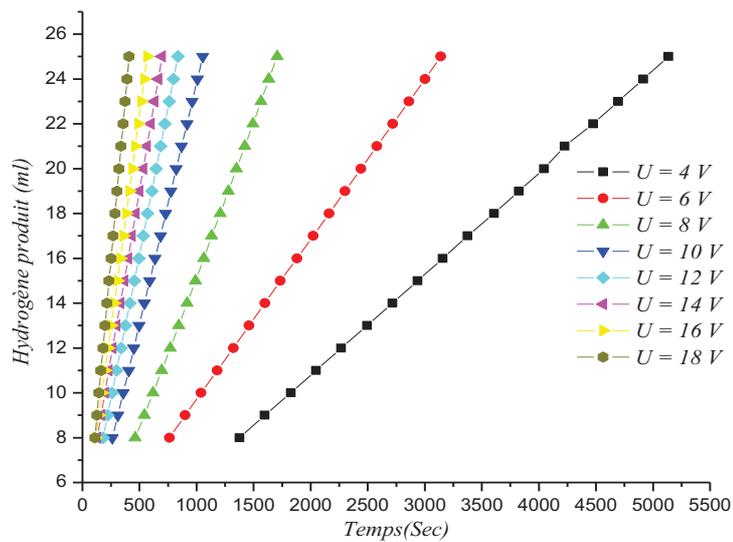


Figure 17: Volume d'hydrogène produit en fonction de tension pour une salinité de 20 g/l

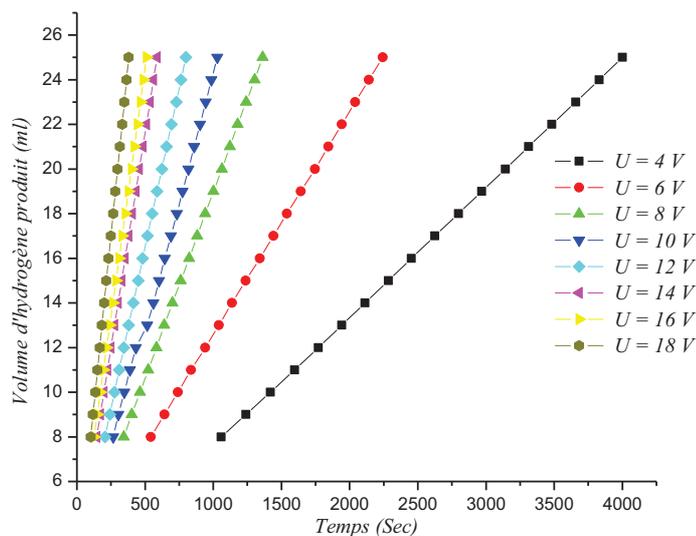


Figure 18: Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour une salinité de 30 g/l

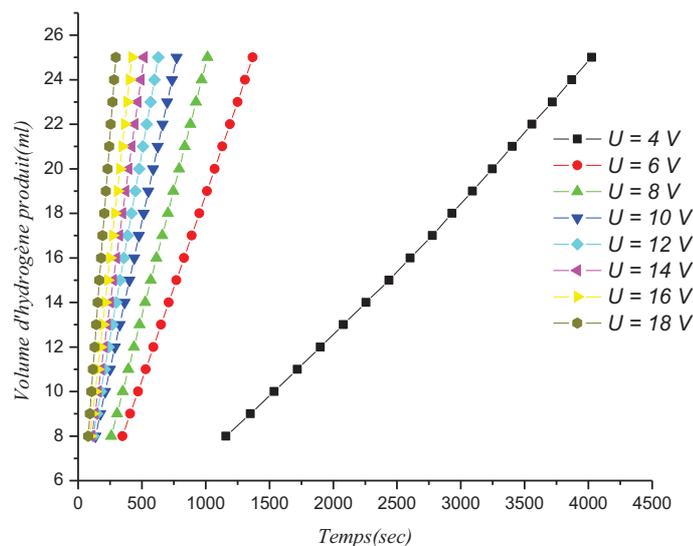


Figure 19: Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour une salinité de 40 g/l

Les figures 16, 17, 18 et 19 comportent les courbes de la variation de volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour des tensions appliquées allant jusqu'à 18 volts en utilisant une eau salée de 10, 20, 30 et 40 g/l de NaCl.

Nous remarquons que le volume d'hydrogène produit est proportionnel à la tension appliquée mais il débute avec une vitesse lente puis il suit un régime stationnaire spécifique à chaque tension appliquée. On remarque également que la vitesse de la production d'hydrogène augmente considérablement avec l'augmentation de la tension appliquée entre les électrodes.

Au début de l'électrolyse trois facteurs influent sur la vitesse de transfert des espèces entre l'électrolyte et l'interface qui devient lente :

- La migration qui est une force due à la différence de potentiel entre les électrodes ($F = q E$)
- La diffusion : une force due au gradient de la concentration (loi de Fick : $J_i^d = -D_i \vec{\nabla} C_i$ ou D_i (en cm^2/s) ; $\vec{\nabla} C_i$ gradient de concentration et J_i^d est la densité de flux). [24]
- La convection : transport hydrodynamique qui dépend de la viscosité du milieu. [23 ,24]

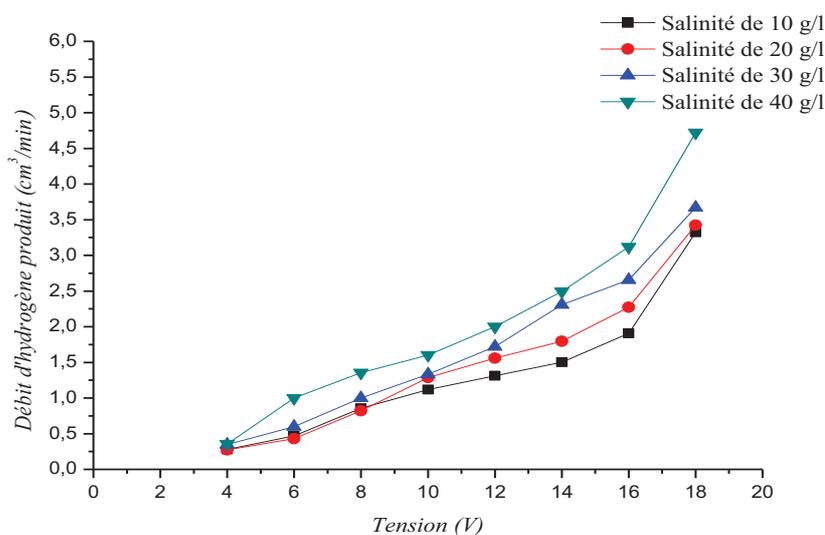


Figure 20: Débit d'H₂ produit en fonction de la tension

La figure 20 comporte la courbe de la variation du débit d'hydrogène produit en fonction de la tension appliquée pour diverses salinités (10, 20,30 et 40 g/l de NaCl) qui nous permet de remarquer que le comportement de cette variation reste le même pour toutes les salinités et qui suit une forme exponentielle avec un débit initial et une faible influence de la salinité sur le débit d'hydrogène produit.

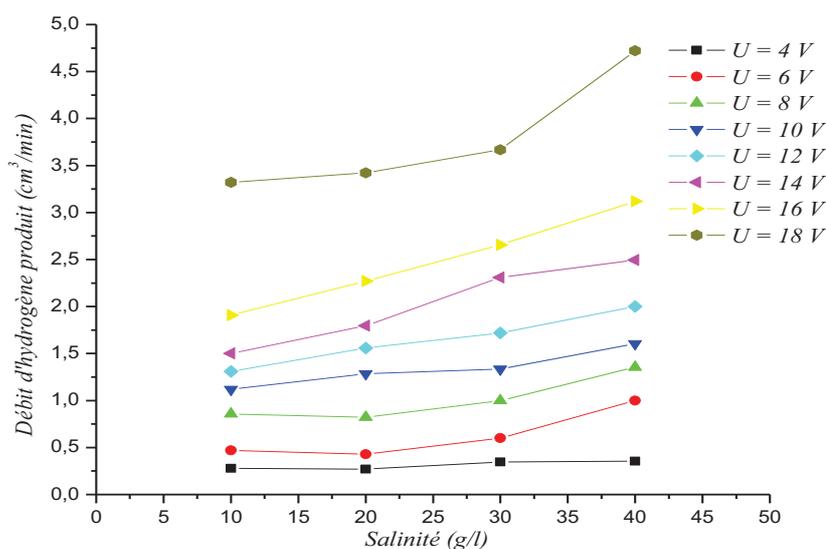


Figure 21: Débit d' H_2 produit en fonction de la salinité pour diverses tensions appliquées

La figure 21 interprète la variation du débit d'hydrogène produit en fonction de la salinité pour diverses tensions (entre 4 et 18 volts) et qui nous permet de voir la faible influence de la salinité sur la production d'hydrogène et l'impact de la tension appliquée sur les bornes de l'électrolyseur.

III. CONCLUSION :

La présente étude montre la possibilité de la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau salée (eau de mer) à partir d'une source d'énergie renouvelable (module photovoltaïque). Le facteur tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur est le plus fondamental.

Pour multiplier la quantité d'hydrogène produite, on peut assembler plusieurs électrolyseurs en parallèle. [25]

DEUXIEME PARTIE

LES PILES A COMBUSTIBLE

CHAPITRE 1

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION:

La pile à combustible convertit l'énergie chimique en énergie électrique.

En 1839, Sir William Grove, un juriste anglais et chercheur amateur en chimie, décrit une expérience où de l'eau et de l'électricité sont produites à partir d'oxygène et d'hydrogène. Cette expérience donne naissance à la batterie à gaz, renommée plus tard pile à combustible.

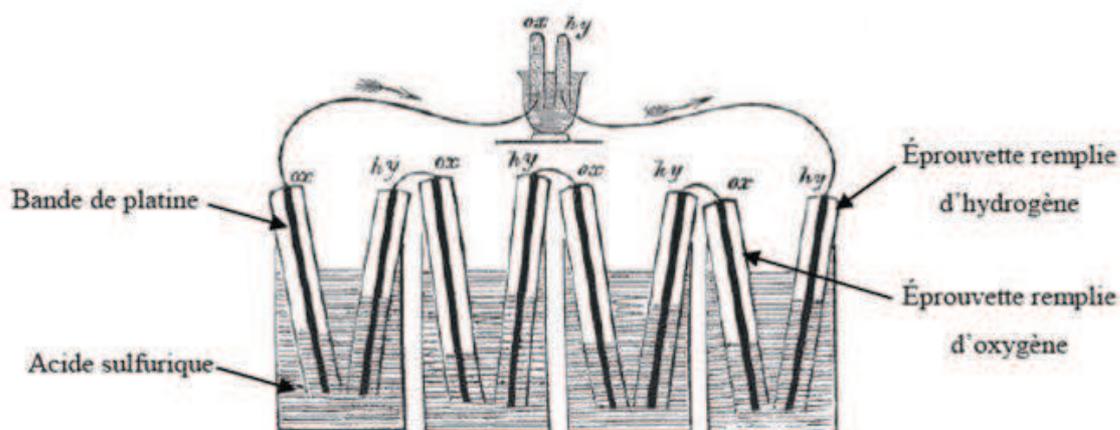


Figure 22 : L'expérience de Sir William [26]

En 1921, E. Baur met en évidence l'importance de la cinétique. Il met au point une cellule fonctionnant à haute température (1000°C), avec une anode de carbone, de l'oxyde de fer comme cathode, et des carbonates alcalins comme électrolytes. Mais c'est en 1956 que F.T. Bacon et J.S. Frost démontrent la faisabilité d'un groupe de puissance de 6 kW qui engendre une certaine effervescence surtout dans le secteur de la recherche spatiale où des réalisations technologiques des piles sont effectuées par la NASA pour l'alimentation électrique des programmes Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electric), Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney) et des navettes spatiales qui sont d'ailleurs toujours employées à ce jour.

Les piles à combustibles sont répertoriées en fonction de leurs températures de fonctionnement, de leurs électrolytes et de leurs plages de puissance [27]. Les principales technologies de pile à combustible ainsi que leurs caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Type	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Température de fonctionnement	70 – 100°C	70 – 100°C	150 – 210°C	650 – 1000°C	800 – 1000°C
Domaine de puissance	1 W – 10 kW	1W – 300 kW	1 W – 300 kW	10kW–100 kW	1kW – 500 MW
Rendement	55 – 60%	32 – 40%	36 – 45% 80% en cogénération	50 – 60%	50 – 55% 70% en cycle combiné
Electrolyte	Hydroxyde de potassium	Solide à base de fluor	Acide Phosphorique concentré	Carbonates fondus de lithium/potassium	Céramique en dioxyde de zirconium
Catalyseur				Nickel	Nickel
Combustible le plus probable	H ₂ pur	H ₂ pur Méthanol	Méthanol Gaz naturel H ₂ (CO < 1%)	Gaz naturel H ₂ Biomasse	
Etat de la technologie	Mature	Assez mature	Aboutie	Pas encore mature	Encore expérimentale
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux bon marché • Tolère CO 	<ul style="list-style-type: none"> • Technologie de fabrication simple • Temps de démarrage rapide • Basse température et petite taille 	<ul style="list-style-type: none"> • Relativement tolérante au CO 	<ul style="list-style-type: none"> • Excellent rendement • Tolère le CO • Supporte le gaz naturel • Pas de matériaux précieux • Reformage interne 	<ul style="list-style-type: none"> • Excellent rendement • Reformage interne • Fabrication potentiellement simple • Pas de métaux précieux
Limites	<ul style="list-style-type: none"> • Utilise H₂ et O₂ purs • Ne tolère pas CO₂ • Electrolyte corrosif 	<ul style="list-style-type: none"> • Asphyxie par le CO • Composants coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> • Composants coûteux • Problèmes de corrosion • Faible densité d'énergie 	<ul style="list-style-type: none"> • Problèmes de corrosion • Catalyseurs précieux 	<ul style="list-style-type: none"> • Les hautes températures nécessitent des matériaux non standards • Supporte mal les variations de température
Applications	<ul style="list-style-type: none"> • Militaire • Espace 	<ul style="list-style-type: none"> • Véhicules • Sous-marins • Espace • Générateurs stationnaires • Applications portables 	<ul style="list-style-type: none"> • Cogénération (10-250kW) 	<ul style="list-style-type: none"> • Cogénération • Alimentation de sites isolés 	<ul style="list-style-type: none"> • Cogénération • Centrales domestiques

Tableau 9 : Les principaux types de piles à combustible. [19, 28, 29, 30]

II. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DES PILES A COMBUSTIBLE :

Les piles à combustible sont la solution du futur pour la production d'énergie électrique à cause de leurs nombreux avantages :

1. De hauts rendements énergétiques qui dépendent essentiellement du type de pile, il varie entre 40 % et 70 %.

Une spécificité des piles est que le rendement électrique ne diminue pas dans le cas de petites installations, à la différence des installations conventionnelles où les petites unités de quelques kW ont de faibles rendements qui chute à très faible charge en raison de la consommation des accessoires.

2. Limitation des émissions : On évoque les piles à combustible comme atout dans la lutte contre la pollution et notamment la limitation des gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système dépendent étroitement du carburant utilisé et de son origine.

Les émissions à considérer sont les gaz à effet de serre (CO_2 et CH_4), le CO, les NO_x (les oxydes d'azote), les particules carbonées et les poussières.

3. Nature de la construction qui est modulaire Pour obtenir la puissance demandée les piles sont constituées de cellules élémentaires mises en parallèle ou en série. Donc on peut obtenir toutes les puissances possibles entre 1 kW et plusieurs MW, en adaptant le nombre de cellules ainsi que la surface de chacune.

4. Diverses températures de fonctionnement : Pour les piles à basse températures de fonctionnement, c'est un avantage sur deux points : un meilleur rendement électrique qui est plus adaptable aux applications mobiles ou portables. Et pour les piles à hautes températures de fonctionnement, on peut utiliser la chaleur pour des applications domestiques ou industrielles.

Cependant il y a aussi des inconvénients :

1. Le coût qui est actuellement le plus gros problème à titre exemple dans les applications automobiles, le prix des piles est 100 fois supérieur à celui assurant la compétitivité. Cela est dû à plusieurs choses, notamment à l'utilisation des matériaux rares et relativement chers comme le platine et aussi à l'utilisation de membranes aux prix coûteux.

2. La durée de vie estimée pour les PAFC est de 40000 heures, pour les MCFC est de 20000 heures et pour les AFC d'environ 8000 heures. Mais pour les PEM et les SOFC, elles sont encore au stade de prototypes.

Les contraintes diffèrent selon l'application (pour les applications automobiles quelques milliers d'heures et pour les applications stationnaire au moins 40000 heures).

Dans cette vision, il faut prendre en compte les frais de maintenance et la possibilité de changer une ou plusieurs pièces dans le système.

3. Gestion thermique du module : Le module pile à combustible doit encore être intégré au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile. Donc cela impose de la coupler à un système de refroidissement efficace. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur sans pour autant devoir mettre de nombreux échangeurs de chaleur.

4. Le carburant : Le problème qui se pose est de savoir quand et sous quelle forme ; et quel carburant servira d'intermédiaire dans les applications.

Le fait d'utiliser de l'hydrogène suppose que l'on ait réglé le problème du stockage à bord : gazeux sous pression, liquide à des très basses températures, etc. L'autre problème vient des idées préconçues face à l'hydrogène : risque d'explosion, inflammabilité.

En fait, l'hydrogène n'est pas plus dangereux qu'un autre carburant, du moment que les précautions sont prises.

III. PRINCIPE DE BASE:

Une pile à combustible est un générateur d'électricité qui transforme directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique.

Une pile à combustible fonctionne selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, puisqu'elle produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur à partir d'hydrogène et d'oxygène.

En effet, la réaction d'oxydo-réduction se produit au sein d'un générateur électrochimique élémentaire, appelé cellule ou EME (Electrode – Membrane - Électrode), constitué de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par une membrane, électrolyte solide ou liquide permettant le passage des ions. Les électrodes mettent en jeu des catalyseurs pour activer la réaction d'oxydation de l'hydrogène d'un côté, la réduction de l'oxygène de l'autre côté.

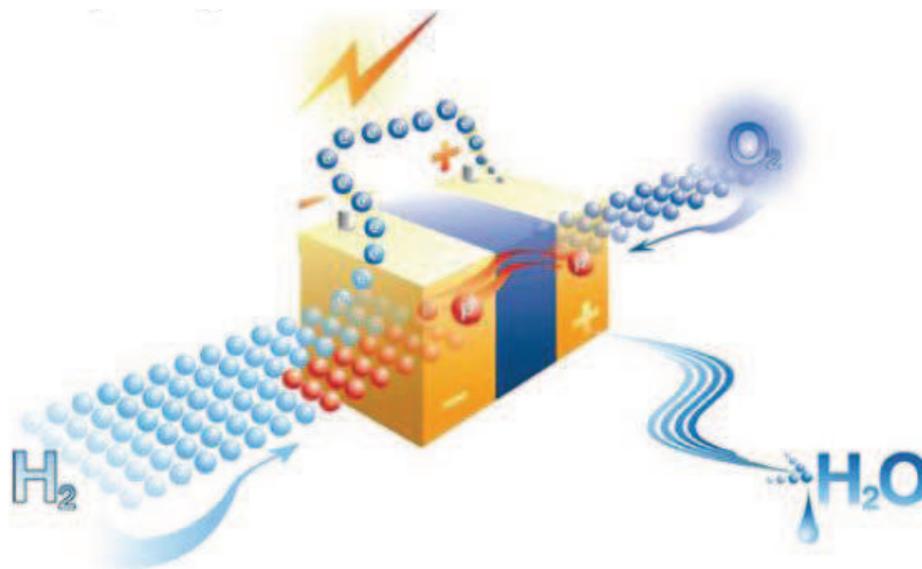


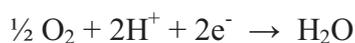
Figure 23 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible.

Source : Axane (<http://www.axane.net>).

A l'anode (pôle négatif), l'hydrogène va se transformer en ions H^+ en libérant des électrons selon la réaction :



A la cathode (pôle positif), les ions H^+ se combinent aux ions O^- constitués à partir de l'oxygène de l'air pour former de l'eau selon la réaction:



C'est le transfert des ions H^+ et des électrons vers la cathode qui va produire un courant électrique continu et de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène. Il est donc nécessaire de placer en aval de la pile un onduleur permettant la transformation du courant continu en courant alternatif.

Comme les électrons ne peuvent pas traverser la membrane (dans ce modèle) ils coulent dans une file en faisant du travail électrique et Comme la réaction est exothermique elle produise aussi la chaleur selon l'équation suivante:



La production d'électrons à l'anode et leur consommation à la cathode assurent la différence de potentiel qui permet la circulation du courant lorsque la pile est alimentée en air et en hydrogène et qu'elle est placée en générateur dans un circuit électrique.

La réaction est déclenchée à l'aide d'un catalyseur. Il s'agit en général d'une fine couche de platine disposée sur les électrodes.

Dans une pile à combustible, l'énergie non convertie en électricité est émise sous forme de chaleur et est évacuée sous forme d'eau chaude ou de vapeur. Cette perte énergétique peut être limitée si l'on utilise la chaleur émise par la pile à des fins de cogénération, en chauffant de l'eau ou de l'air. Le rendement global va alors pouvoir atteindre 80 à 90%.

IV. LES DEFFERENTS TYPES DES PILES À COMBUSTIBLE:

Suivant la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement les piles à combustible sont regroupées en cinq catégories:

1. les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ;
2. les piles à combustible alcalines (AFC, Alkaline Fuel Cell) ;
3. les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell) ;
4. les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) ;
5. les piles à combustible à oxyde solide (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell).

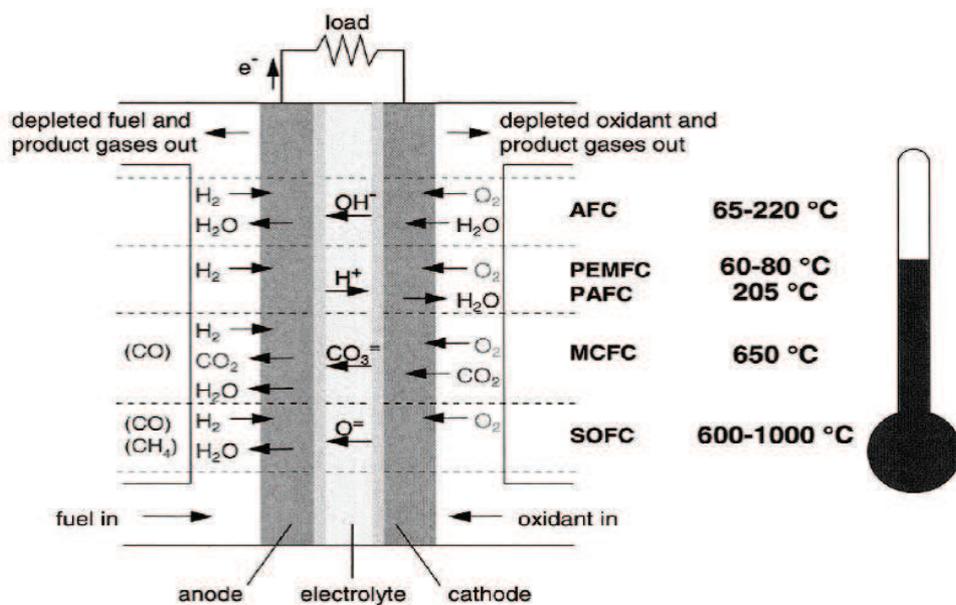


Figure 24 : Les déférents types des piles à combustible suivant la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement.

1- Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC):

Le cœur d'une pile à combustible est constitué d'un empilement de cellules électrochimiques élémentaires EME qui assemblées en série permettent d'obtenir les caractéristiques en tension de la pile et donc le niveau de puissance souhaité. Cette modularité constitue un atout important pour l'intégration d'une pile à combustible dans un véhicule (augmentation de la puissance par simple ajout de cellules), puisque l'efficacité énergétique d'un stack est peu influencée par la taille du dispositif.

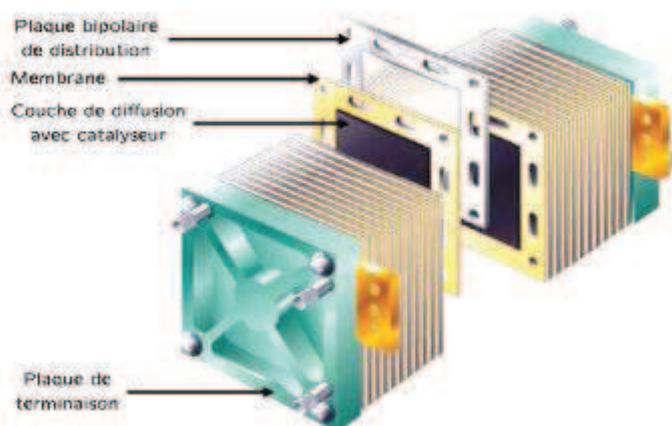


Figure 25 : Structure du stack (Source : PEMEAS).

Dans une pile PEMFC, les électrodes de chaque cellule sont en contact avec une membrane en matériau polymère assurant la fonction d'électrolyte, et les faces des électrodes en carbone sont recouvertes par un catalyseur à base de platine (côtés anodique et cathodique). L'ensemble EME est alimenté en réactifs par des plaques bipolaires de distribution, qui permettent également la mise en série électrique des cellules, la collecte des électrons et la circulation du liquide de refroidissement. L'oxygène et l'hydrogène circulent respectivement dans les canaux cathodiques et anodiques et se diffusent dans les couches de diffusion afin d'atteindre les zones actives des électrodes de façon homogène. Ces zones actives sont le siège des réactions d'oxydo-réduction, le principe général étant de convertir directement en énergie électrique et thermique l'énergie libre de la réaction électrochimique accélérée par les catalyseurs (généralement du platine Pt) présents sur les électrodes.

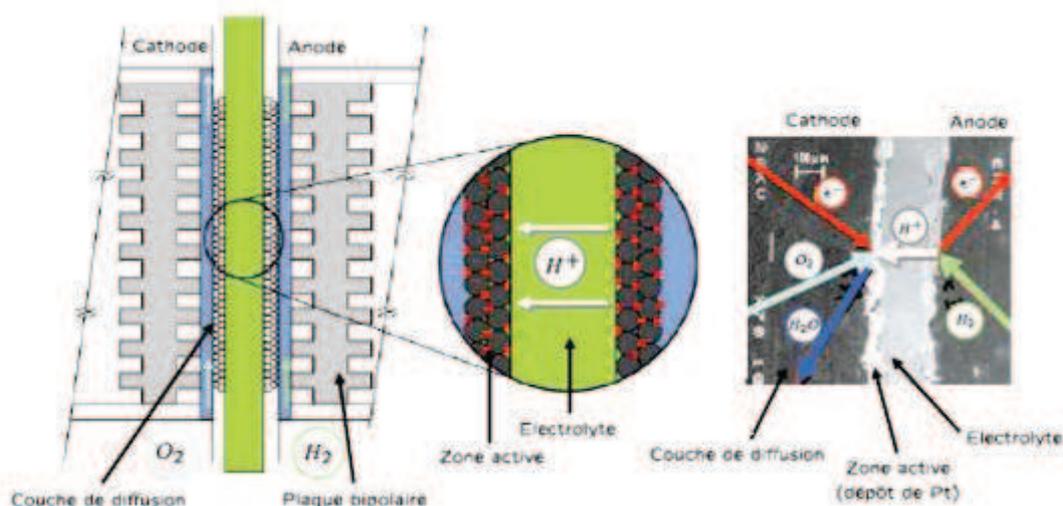


Figure 26 : Détails d'une cellule EME (source : Fuel Cell Handbook).

Les principaux avantages des piles à combustible PEMFC sont :

- ✓ L'électrolyte solide de la membrane échangeuse d'ions, qui garantit une excellente conduction des protons et une bonne résistance au passage des gaz,
- ✓ L'eau, seule espèce liquide dans la pile, ce qui minimise les problèmes de corrosion,
- ✓ Une température de fonctionnement relativement faible, qui autorise des cycles démarrage/arrêt plus rapides, et donc une plus grande souplesse de fonctionnement,
- ✓ Un large spectre de puissance, lié à des densités de courant élevées (au-delà de 2 kW.L^{-1} et 2 W.cm^{-1}), qui autorise des applications variées (traction, unités de puissance auxiliaires).

Les inconvénients sont :

- ✓ La plage de température basse et étroite ($60\text{-}90^\circ\text{C}$) imposée par le matériau polymère, qui rend la gestion thermique difficile, particulièrement aux densités de courant élevées,
- ✓ La gestion de l'eau dans la membrane, qui est critique pour le rendement de la pile : celle-ci fonctionne dans des conditions optimales lorsque la membrane est bien hydratée,
- ✓ La sensibilité à l'empoisonnement par le CO , les espèces sulfurées et l'ammoniac, qui sont des poisons pour la pile à basse température.

2- Les piles alcalines (A F C):

Elles utilisent un électrolyte liquide constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium concentrée (généralement en concentration de 30 à 40%), qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH^-) dont la température reste comprise entre 80 et 200°C. les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium, on a la réaction:



À la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a la réaction:



Les catalyseurs employés dans ce type de pile ne nécessitent pas de métaux précieux. On utilise un alliage à base de nickel (nickel de Raney ou borure de nickel) pour l'anode et de charbon actif, seul ou argenté, pour la cathode.

Un inconvénient majeur de la pile alcaline est la sensibilité de l'hydroxyde de potassium au dioxyde de carbone. Il est donc nécessaire d'utiliser de l'hydrogène très pur lorsque celui-ci est obtenu par vaporéformage d'un combustible hydrocarboné. Il faut aussi éliminer ce dioxyde de carbone de l'air fourni à la cathode afin d'éviter la carbonatation de la potasse.

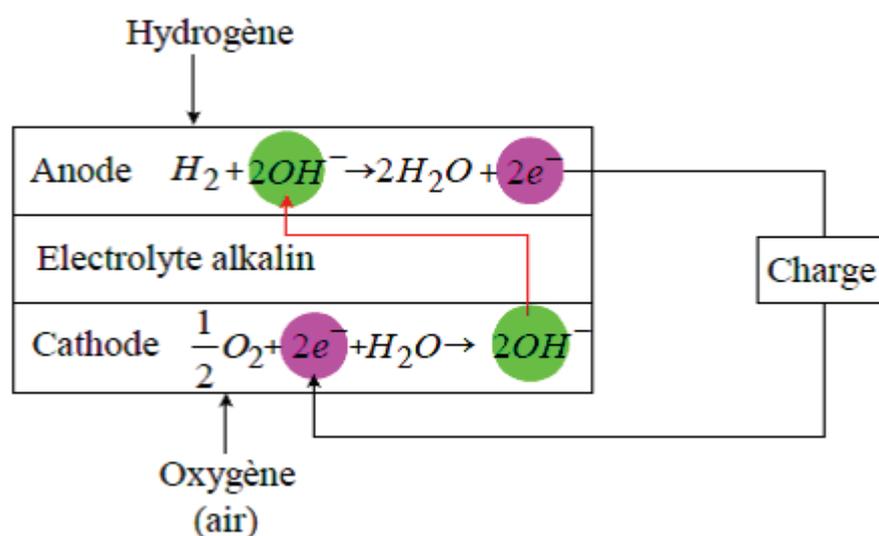


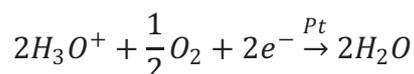
Figure 27 : Principe des piles à combustible à électrolyte alcalin.

3- Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC):

L'électrolyte est de l'acide phosphorique très concentré (97%) qui a une très faible tension de vapeur et permet un fonctionnement jusqu'à 250°C. Les électrodes, destinées à séparer le gaz de la solution, sont hydrophobes (en général un tissu de carbone comprenant du PTFE).

On a les demi-réactions suivantes :

À la cathode:



À l'anode:

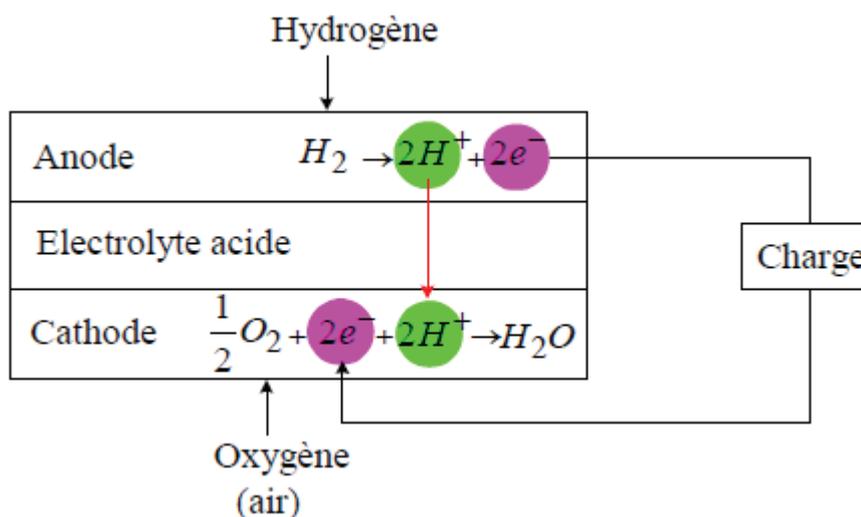
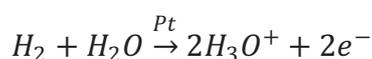


Figure 28: Principe des piles à combustible à électrolyte acide.

4. Les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC):

Vers les années 1930, Emil Baur et H. Preis ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide. Ils se trouvèrent face à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Puis O. K. Davtyan en Russie a exploré la même voie sans plus de succès.

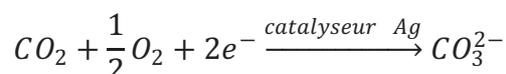
Vers les années 1950, les chercheurs hollandais G. H. J. Broers et J. A. A. Ketelaar comprirent que cette voie représentait des obstacles infranchissables et se tournèrent vers un électrolyte à carbonates fondus.

En 1960, ils ont réalisé une cellule qui a fonctionné 6 mois avec un électrolyte fait d'un mélange de carbonates de lithium et de sodium imprégné dans une structure poreuse d'oxyde de magnésium, mais ils ont constaté que l'électrolyte se détériorait du fait de réactions secondaires avec certains matériaux de structure. Dans le même temps, Francis T. Bacon travaillait avec des électrodes à diffusion plutôt qu'avec des électrodes massives.

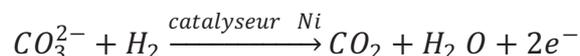
Au milieu des années 60, l'U.S. Army's Mobility Equipment Research and Development Center (MERDC) à Ft. Belvoir a testé plusieurs cellules à carbonate fondu fabriquées par Texas Instruments (voir photo jointe). Elles couvraient la gamme de 100 watts à 1,000 watts et étaient destinées à fonctionner avec un combustible militaire en utilisant un reformeur externe.

Dans une pile à combustible à carbonates fondus l'électrolyte est un mélange eutectique de carbonate (X_2CO_3 , avec $X = K, Na$ et Li) fondu à haute température (500-750°C) qui transporte l'oxygène de la cathode à l'anode sous forme CO_3^{2-} , à l'aide du gaz carbonique présent dans le comburant. Les demi-réactions s'écrivent donc ainsi, sur catalyseurs non nobles :

A la cathode :



A l'anode :



Ce type de pile a pour principal avantage, en plus du reformage interne, un rendement technologique, calculé en tenant compte du système entier, assez élevé (54%).

En plus des remarques générales évoquées en introduction de cette partie, les inconvénients principaux sont une instabilité de l'électrolyte, qui est très corrosif, ce qui peut entraîner une durée de fonctionnement abrégée (quelques milliers d'heures).

5- Les piles à combustible à oxyde solide (S O F C) :

L'électrolyte est une céramique (zircone ZrO_2 , dopée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3) à très haute température (1000-1100°C) qui transporte l'oxygène de la cathode à l'anode sous forme O^{2-} . Des oxydes, tels que $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$, sont utilisés comme catalyseurs cathodiques.

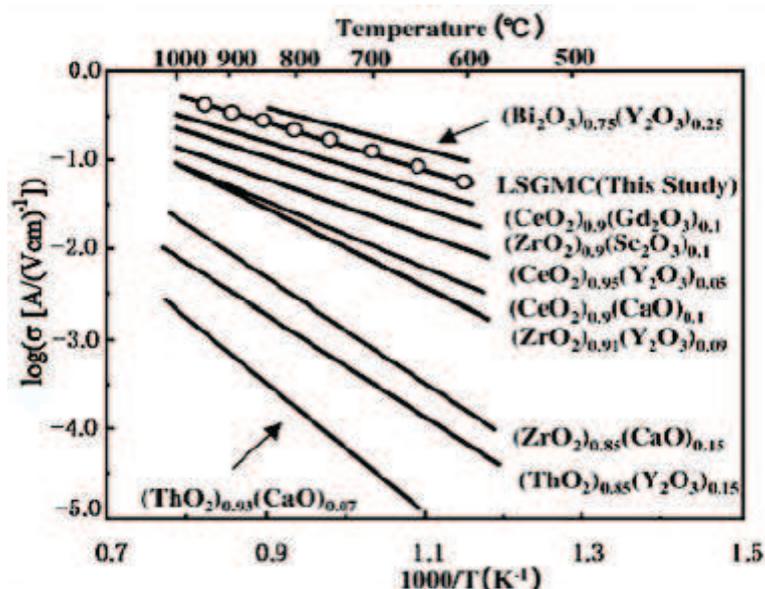
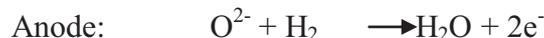


Figure 29 : La conductivité d'électrolyte σ pour $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ et d'autres matériaux (en Siemens) en fonction de la température.

Les demi-réactions s'écrivent donc ainsi :



V. LES APPLICATIONS DES PILES A COMBUSTIBLES:

On distingue habituellement les applications des piles à combustible entre applications portables, stationnaires et embarquées.

1. Les applications portables:

Celles-ci incluent le téléphone mobile d'une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable d'une puissance moyenne de 10 W. Ces applications connaissent une très forte croissance et les recherches les plus importantes sont axées sur l'utilisation d'une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie n'est alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur recharge son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes et chaque recharge donne 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement.

La technologie qui est utilisée est la pile PEM du fait de sa basse température de fonctionnement et de sa technologie tout solide alimentée soit directement en hydrogène, soit avec du méthanol.

2. Les applications stationnaires:

Compte tenu des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur intéresse de nombreux industriels. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (les puissances sont dans la gamme de 200 kW à quelques MW) et la production domestique (les puissances sont dans la gamme de 2 à 7 kW).

De nombreux projets et démonstrations existent déjà dans le premier domaine. Ils sont généralement basés autour de la technologie PEMFC même si d'autres technologies (MCFC, SOFC) font également l'objet de tests mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation.

Dans le deuxième domaine, des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle. Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent électricité et chaleur (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène.

3. Les applications embarquées:

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible vers le début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou marchandises) exige une durée de fonctionnement bien plus importante.

CHAPITRE 2

ETUDE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)

I. PRICIPE DE BASE:

Le principe de base d'une pile à combustible à membrane électrolyte polymère (PEM) fonctionnant à l'hydrogène est expliqué sur la figure suivante :

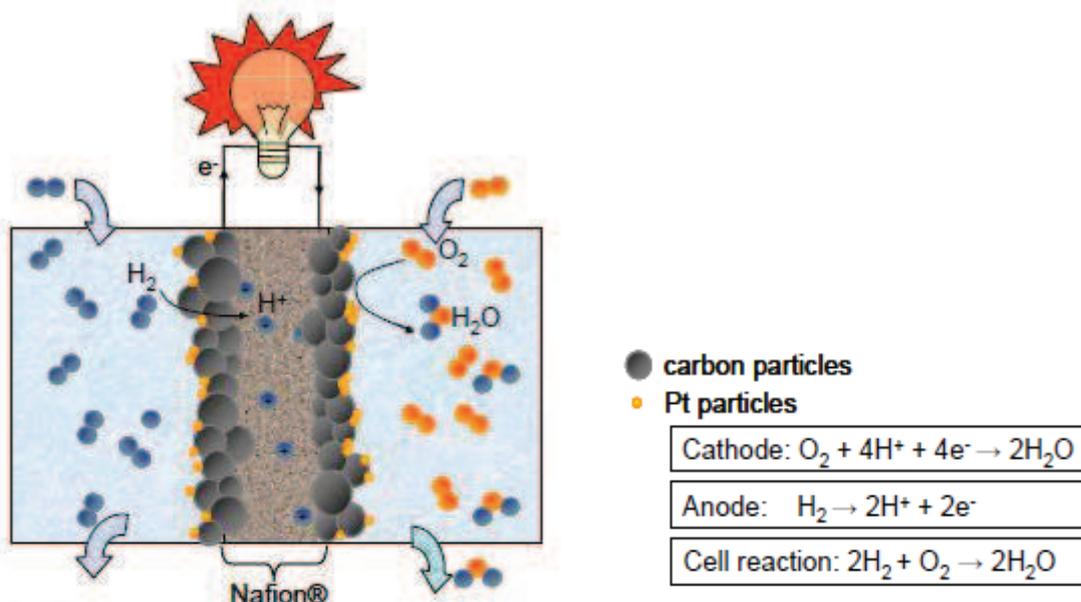


Figure 30 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM [31].

II. CONSTRUCTION DE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM :

Pour former le stack, plusieurs cellules sont reliées électriquement en série. Chaque cellule se compose d'un assemblage membrane-électrodes qui constitue l'anode, la cathode et l'électrolyte serré entre deux plaques en graphite. Les plaques dirigent le carburant et l'air des deux côtés opposés de l'assemblage.

Un système de refroidissement est utilisé pour régler la température de fonctionnement de la pile à combustible. Pour faciliter cela, des circuits de refroidissement par cellule ou par groupe de cellules permettent d'absorber ou de fournir (au démarrage) la chaleur. Les joints entre les plaques en graphite s'assurent que l'oxydant, le carburant et le liquide de refroidissement ne se mélangent jamais dans la pile à combustible.

Aux extrémités du stack se trouvent les connexions électriques, les bornes d'alimentation des gaz et de départ des gaz non utilisés et les bornes d'arrivée et de départ du fluide de refroidissement. Soit au total huit bornes où circulent constamment des fluides.

La conception d'une pile à combustible vise à utiliser au mieux la surface de la membrane et joue sur le compromis surface de la membrane-nombre de cellule pour obtenir la puissance désirée.

1. L'assemblage membrane-électrodes :

Le cœur de la pile à combustible et l'assemblage membrane-électrodes. Il se compose d'une membrane d'électrolyte de polymère solide serrée entre deux électrodes de carbone poreuses. Un catalyseur à base de platine est intégré entre la membrane et les électrodes. Les électrodes incluent souvent des joints améliorant le contact avec les composants adjacents et évitant les fuites. A titre d'exemple, la figure suivante représente l'assemblage membrane-électrodes de sept couches :

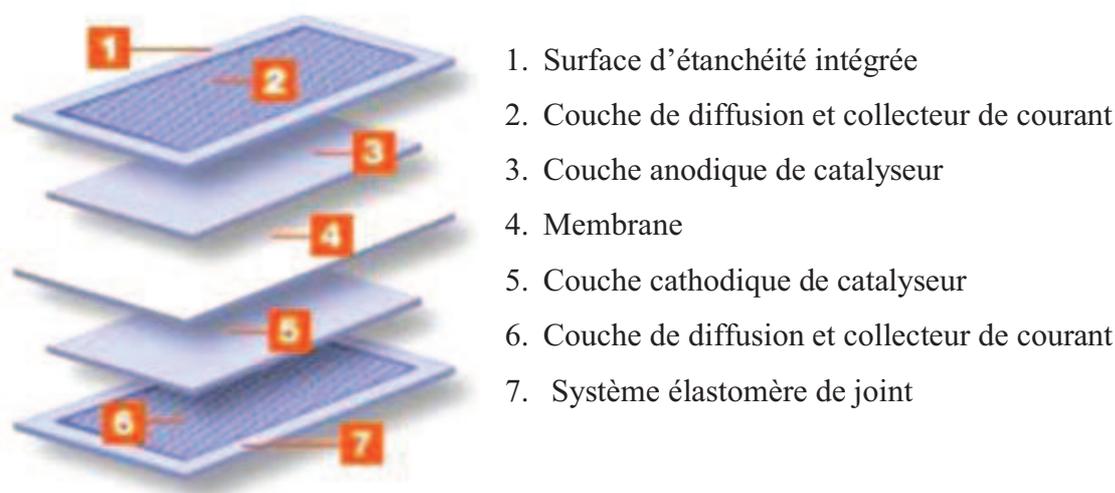


Figure 31: Assemblage membrane-électrodes de sept couches.

A. Electrodes :

Les électrodes fournissent l'interface entre les gaz réactifs et l'électrolyte. Elles doivent permettre le passage du gaz humide, fournir une surface de réaction où les gaz entrent en contact avec l'électrolyte, être conductrices aux électrons libres et assurer le passage des ions vers la membrane. Du papier en fibre de carbone est typiquement utilisé pour cet objectif parce qu'il est poreux, hydrophobe (non mouillable), conducteur et non corrosif. Le matériau d'électrode est très mince pour faciliter le transport des gaz et de l'eau.

Un catalyseur est ajouté à la surface de chaque électrode où il est en contact de l'électrolyte afin d'augmenter l'efficacité de la réaction chimique. Le catalyseur améliore la réaction chimique en fournissant les sites de réaction mais n'est pas consommé dans le procédé. Le platine est typiquement utilisé en raison de sa haute activité, sa stabilité et sa conductivité électrique. Le platine était onéreux, la quantité utilisée (exprimée en mg.cm^{-2}) est un facteur significatif dans le coût d'une pile à combustible. Les concepteurs de pile à

combustible essaient de minimiser la quantité de platine utilisée tout en maintenant le bon fonctionnement des cellules.

B. Electrolyte:

La caractéristique distinctive d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton c'est l'électrolyte utilisé en polymère solide. C'est une membrane mince d'une épaisseur de 50 à 175 μm . Tous les électrolytes acides en polymère solide exigent la présence de molécules d'eau pour conduire les ions d'hydrogène, les ions d'hydrogène se déplaçant ainsi que des molécules d'eau pendant la réaction d'échange ionique.

La proportion d'eau par rapport aux ions d'hydrogène pour obtenir une conductivité efficace est typiquement dans un rapport de 3 pour 1. Pour cette raison, les gaz en contact avec une membrane doivent être saturés en eau pour assurer un fonctionnement efficace.

Les membranes doivent être conductrices pour les protons, isolantes pour les électrons et imperméables aux gaz. De plus elles doivent avoir une bonne tenue mécanique et être stables. L'intégration dans un assemblage membrane-électrodes leur apporte une structure facilitant leur intégration dans les cellules.

C. Plaque bipolaire: [27, 28,32]

Les plaques bipolaires dirigent le carburant et l'oxydant des deux côtés opposés des assemblages membrane-électrodes. Chaque plaque contient des canaux de conception sinueuse qui maximise la répartition des gaz. La géométrie des plaques bipolaires est très importante pour définir les performances d'une pile à combustible. Les piles PEM fonctionnent à des niveaux de pression et de température réduits, favorisant ainsi l'apparition d'écoulements diphasiques eau/gaz à l'intérieur des structures de distribution des réactifs aux électrodes. Ces distributeurs peuvent être constitués de canaux usinés dans les plaques bipolaires. Leur rôle est d'assurer une répartition homogène des gaz sur les électrodes, afin de garantir une utilisation optimale de leur surface active.

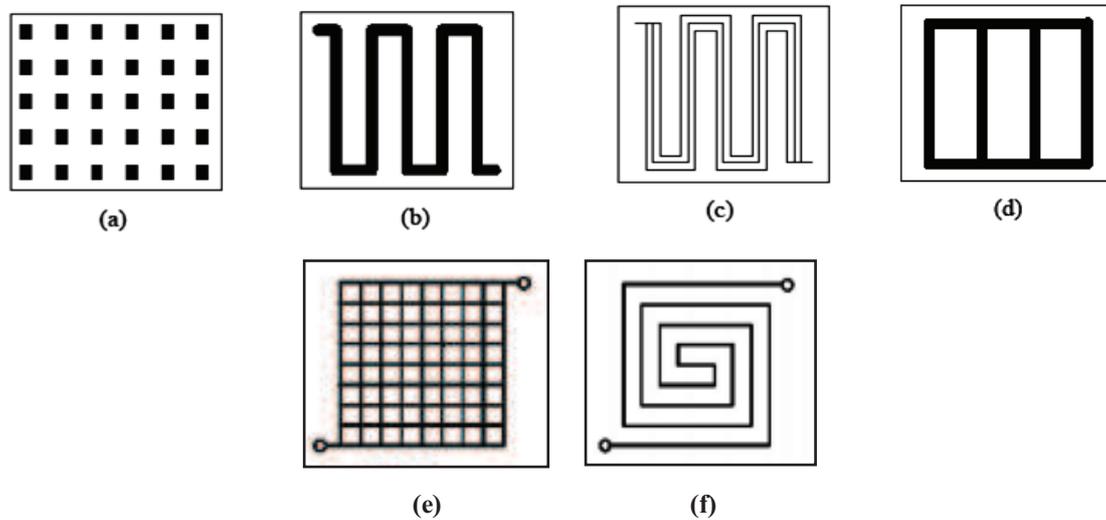


Figure 32 : structure des canaux: (a) plots en carré, (b) serpentins, (c) stratifiée, (d) cascade (e) maillage, (f) spiral.

Chaque plaque doit être électriquement conductrice pour que le courant issu de la réaction électrochimique puisse passer d'une cellule à l'autre, et finalement aux bornes électriques. Les plaques sont typiquement faites de graphite les canaux étaient usinés ou pressés. Le graphite est le matériau préféré en raison de son excellente conductivité, sa neutralité et son coût relativement bas.

Les plaques de refroidissement placées entre les cellules ou les groupes de cellules sont de conception similaire, les canaux de refroidissement étant conçus pour maximiser les échanges thermiques. Les plaques bipolaires de refroidissement comportent les entrées et sorties de fluides et assurent la liaison avec les plaques voisines. Des joints entre les plaques s'assurent les séparations entre les flux de carburant, d'oxydant et de liquide de refroidissement.

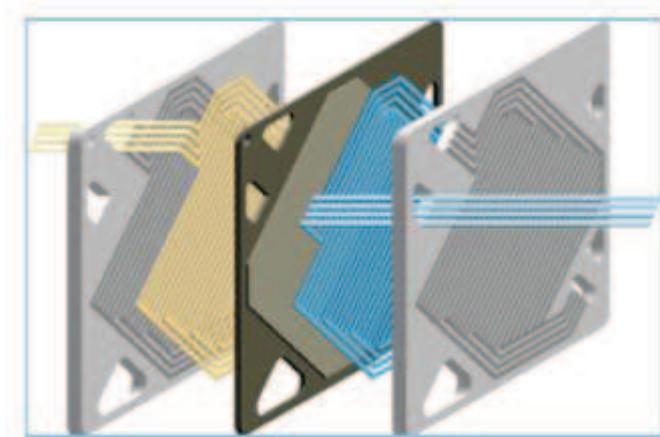


Figure 33: Plaques bipolaires de pile PEM.

2. Humidificateur :

L'humidification des gaz réactifs est un aspect important du fonctionnement des piles PEM. Sans une bonne humidification de la membrane, la conduction des ions ne peut pas se produire et des dommages de la pile à combustible peuvent résulter. Sur certains stacks, des humidificateurs sont intégrés au stack lui-même et sur d'autres, les humidificateurs sont des composants externes.

III. L'ENTHALPIE DE LA REACTION:

L'enthalpie (ou la chaleur) d'une réaction chimique est la différence entre l'enthalpie de formation des produits et des réactifs.

Pour l'équation :



$$\Delta H = (h_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (h_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{\text{O}_2}$$

La chaleur de la formation de l'eau liquide est -286 kJmol^{-1} (à 25°C) et la chaleur de formation des éléments par définition égale à zéro, on a donc :

$$\Delta H = (h_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (h_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{\text{O}_2} = -286 \text{ kJ/g} - 0 - 0 = -286 \text{ kJmol}^{-1}$$

IV. RENDEMENT THERMODYNAMIQUE :

Dans la réaction de synthèse de l'eau liquide ($H_{2,g} + 1/2 O_{2,g} \rightarrow H_2O_l$), la variation d'entropie est négative. La seconde loi de la thermodynamique implique qu'à l'enthalpie dégagée par la réaction ($\Delta G < 0$), il soit nécessaire de retrancher l'enthalpie absorbée par le produit pour abaisser son entropie ($T \cdot \Delta S < 0$). On ne peut espérer recueillir du système que l'énergie de Gibbs, qui s'écrit donc :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

($\Delta G < 0$ en prenant la pile comme système qui dégage donc de l'énergie).

Si on ignore les problèmes cinétiques et les pertes dans le reste du système (chutes ohmiques, etc.), on peut donc définir ainsi un rendement thermodynamique, ou rendement de Carnot :

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Par ailleurs, on peut définir le potentiel thermodynamique de la pile par :

$$E_{th} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Où :

- n : nombre d'électrons échangés par mole d'eau produite (ici 2),
- F : constante de Faraday (96500 C).

Il est donc courant d'écrire ce rendement thermodynamique sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{th} = -\frac{nF E_{th}}{\Delta H}$$

À une température ambiante (25°C) et sous une pression de 1 atmosphère de gaz :

$$\Delta G^\circ \approx - 237 \text{ kJ/mol (c'est à dire que } E_{th} \approx 1,23 \text{ V),}$$

$$\Delta S^\circ \approx - 0,164 \text{ kJ/mol/K,}$$

$$\text{Soit } \Delta H^\circ \approx - 285 \text{ kJ/mol.}$$

On a alors les conditions thermodynamiques standards, qui donnent :

$$\varepsilon^0_{th} = -\frac{nFE_{th}}{\Delta H^0}$$

Ce qui donne un rendement thermodynamique standard : $\varepsilon^0_{th} \approx 83\%$.

1) Influence de la température sur le rendement thermodynamique:

La variation de ΔG en fonction de la température s'obtient à partir de la relation suivante, qui découle du deuxième principe de la thermodynamique :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

En considérant la capacité calorifique (C_p) constante, on peut donc écrire :

$$\Delta S = \Delta S^0 + \Delta C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T^0}\right)$$

On obtient alors, à pression constante :

$$\Delta G = \Delta G^0 - \Delta S^0(T - T^0) - \Delta C_p \cdot \left[T \cdot \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) - (T - T^0)\right]$$

On peut également écrire cette équation sous la forme suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 - \Delta S^0(T - T^0) - \Delta C_p \cdot \left[T \cdot \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) - (T - T^0)\right] - RT \ln\left(P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}\right)$$

On peut obtenir la variation de ε_{th} dans les conditions suivantes :

- À des températures entre 20 et 100°C ΔC_p prise constante et égale à : 32,1 J/mol/K,
- T^0 est la température de référence : 25°C (soit 298,15 °K).

On note par exemple que $\varepsilon_{th} \gg 80\%$ à 100°C sous 4/6 bars de H_2/O_2 . La variation en pression étant très faible entre 1 et 6 bars, on peut ainsi représenter la variation en température (figure 40). Étant donné la faible valeur de ΔC_p , cette variation est quasiment linéaire.

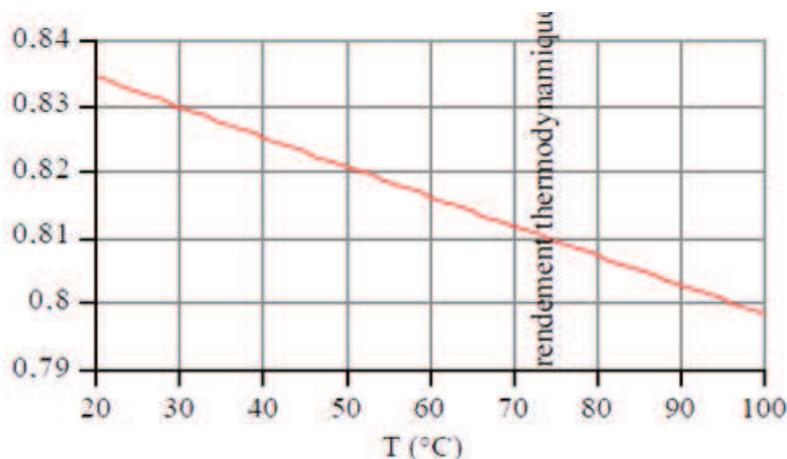


Figure 34 : la variation du rendement thermodynamique en fonction de la température sous 4/6 bars d'hydrogène /d'oxygène [33].

V. RENDEMENT ELECTRIQUE :

Pour exprimer les pertes dans le cœur de a pile à combustible on parle de rendement électrique qui représenté par la relation suivante :

$$\varepsilon_V = \frac{\text{énergie électrique utilisable}}{\text{énergie totale disponible}} = \frac{W_e}{W_t}$$

1. Le choix de W_t : P C S e t P C I :

Un problème se pose pour choisir le terme W_t , référence de ce rendement. En effet, les mécaniciens utilisent, pour les moteurs thermiques, la valeur de ΔH , car ils convertissent l'énergie thermique en énergie mécanique. On parle alors de Pouvoir Calorifique.

Dans le cas des piles à combustible, on peut utiliser les notions de Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) et Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI).

Le Pouvoir Calorifique Supérieur est défini comme l'enthalpie ΔH dégagée par la réaction de combustion quand elle aboutit à un liquide, et le Pouvoir Calorifique Inférieur quand le produit est gazeux. La différence entre PCI et PCS est égale à la chaleur de vaporisation de l'eau. Si l'on suppose de l'eau produite à l'état liquide, le choix de W_t doit donc être fait entre ΔG et PCS qui diffèrent de 20% environ.

Le rendement total, comparable à celui défini pour les machines thermiques (moteurs à explosion, etc.), peut donc être défini comme :

$$\varepsilon_t = \frac{W_e}{\Delta H} = \varepsilon_{th} \cdot \varepsilon_V$$

2. Expression de ε_V :

L'énergie utile effectivement fournie par la pile s'écrit : $W_e = -nF \cdot U$, ce qui explique la dénomination « électrique » de ε_V :

$$\varepsilon_V = \frac{U}{E_{th}}$$

On peut alors schématiser les pertes en fonction du régime de fonctionnement de la pile de la manière suivante:

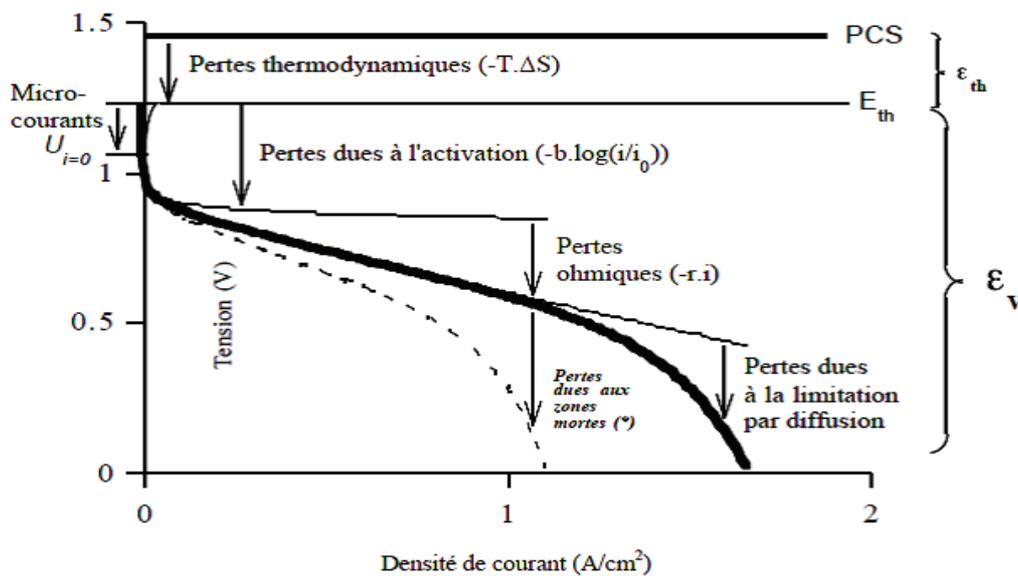


Figure 35 : représentation schématisée des pertes d'une pile à combustible en fonction du régime de fonctionnement [33].

3. Les causes des pertes électriques :

Le rendement électrique implique des pertes de trois ordres. Certaines d'entre elles ont été identifiées sur le schéma de la figure 41, aux termes de l'équation suivante :

$$U = E_{th} - b \cdot \log(I/I_0) - rI$$

a) Micro-courants et tension de circuit ouvert :

Avant d'examiner les causes de ces pertes, on peut observer que la tension de départ n'est pas égale au potentiel thermodynamique E_{th} .

La pente de la courbe quand I est proche de zéro est très forte car la réduction de l'oxygène est très lente.

Des petites oxydations parasites provoquent une réduction de l'oxygène en très faible quantité.

Des micro-courants internes à la cathode se créent donc et abaissent le potentiel cathodique, appelé alors "potentiel mixte". Cette valeur $U_{i=0}$ est ainsi inférieure de 0,12 à 0,20 V à celle de E_{th} .

b) Pertes dues à l'activation:

Les pertes dues à l'activation proviennent de la cinétique de la réaction électrochimique. Il s'agit principalement de la qualité de la couche active cathodique. En effet, la réduction de l'oxygène est ici le facteur limitant.

Ces pertes peuvent être corrigées en améliorant le catalyseur et sa répartition dans la zone active de l'électrode, au moment de la fabrication.

Il faut d'abord améliorer l'efficacité de chaque site catalytique (choix d'un catalyseur optimisé, taille de grain, triple contact, etc.) pour augmenter la cinétique de la réduction de l'oxygène. Il est aussi nécessaire de favoriser l'utilisation d'un maximum de sites catalytiques. Ceci se traduit par une surface active de catalyseur plus grande, qui augmente le facteur de rugosité de l'électrode. Dans l'équation précédente, cela est reflété par une augmentation du courant d'échange apparent I_0 (rapporté ici à l'aire géométrique).

La seule influence du mode de fonctionnement de la cellule dans cette part des pertes provient donc de la qualité de l'hydratation sur la zone catalytique. Elle doit être suffisante et homogène sur toute la surface de la pile et sur toute l'épaisseur de l'électrode volumique.

$$V_{act} = A \ln \left(\frac{I_{FC} + I_n}{I_0} \right)$$

Où : I_{FC} est le courant délivré par la pile à combustible, I_0 le courant d'échange caractérisant à vide les échanges électrode-électrolyte, I_n le courant interne permettant de tenir compte d'une éventuelle traversée de gaz et/ou d'électrons à travers l'électrolyte et A la pente de la droite de Tafel.

c) Pertes ohmiques :

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance qu'oppose les électrodes et les plaques bipolaires à la circulation des électrons et l'électrolyte au passage des protons. La chute de tension correspondante s'écrit :

$$V_{ohm} = R_m (I_{FC} + I_n)$$

Où : R_m est la résistance totale de la pile à combustible.

d) Pertes de concentration :

La consommation des gaz appauvrit les mélanges gazeux et diminue la pression partielle des gaz. Cette réduction de pression dépend du courant délivré et des caractéristiques des circuits de gaz. Cette chute de tension s'exprime en fonction d'un courant limite I_L , pour lequel tout le combustible étant utilisé sa pression tomberait à zéro, et d'une constante B appelée constante de transport ou de transfert de masse :

$$V_{conc} = -B \ln \left(1 - \frac{I_{FC} + I_n}{I_L} \right)$$

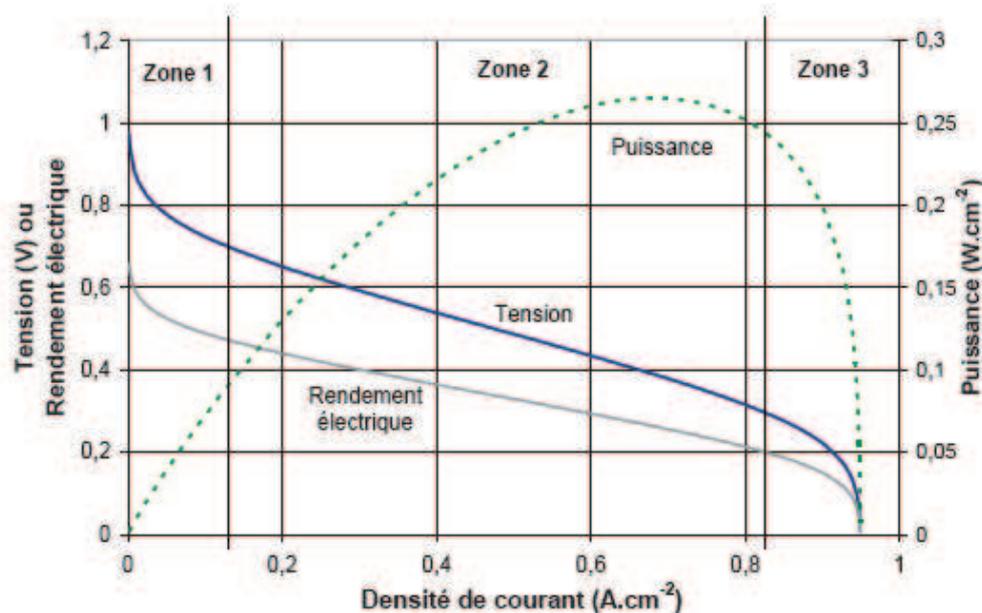


Figure 36 : Allure générale des courbes de performance d'une pile à combustible.
(Rendement et puissance électrique associés) [34].

On constate que les rendements électriques les plus élevés sont obtenus pour une densité de courant nulle, et donc pour une puissance électrique nulle. Ceci n'a aucun intérêt pratique, et pour obtenir les plus fortes puissances électriques, il faut travailler à des densités de courant plus élevées (typiquement $0,5 A.cm^{-2}$) au détriment du rendement électrique.

Pour obtenir les meilleures performances, en termes de puissance et de rendement électrique, les surtensions (écarts entre le potentiel d'équilibre et le potentiel réel) doivent être minimisées. Ces dernières ont trois origines principales qui permettent le découpage des courbes de performance en trois zones.

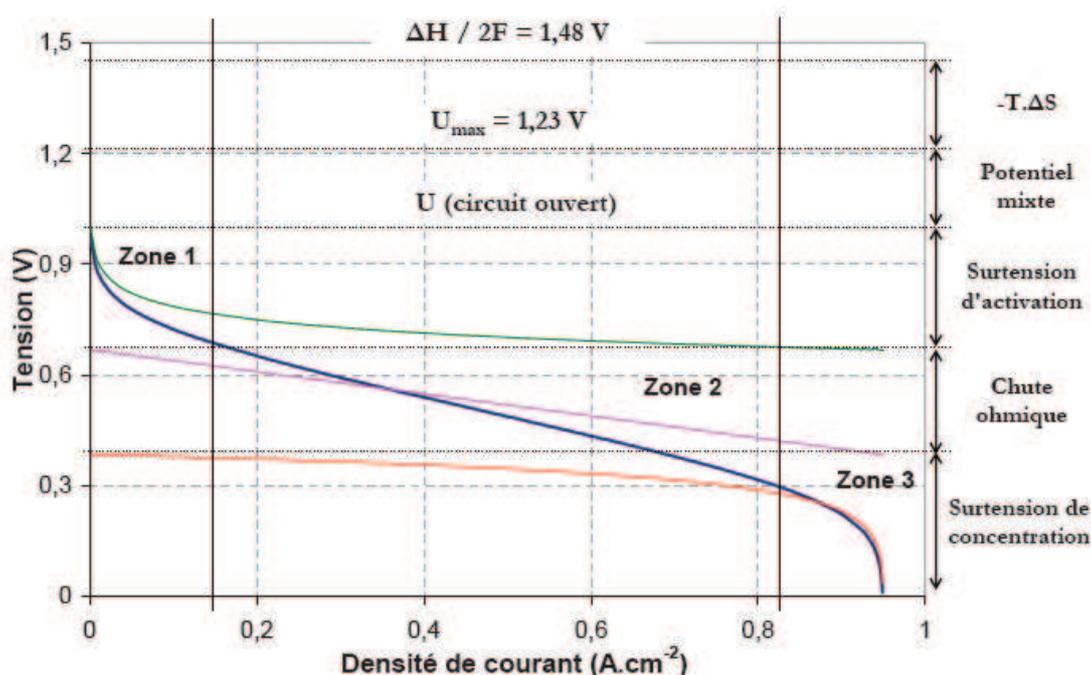


Figure 37 : Allure des surtensions à l'origine des courbes de performance d'une FC.

(La valeur de l'origine des surtensions est modifiée pour la représentation graphique) [34]

Alors que la tension maximale théorique est de $1,23 \text{ V}$ à 25°C et si l'eau formée est liquide, la tension d'une pile en circuit ouvert, c'est-à-dire à courant global nul, est de l'ordre de 1 V . Cet écart est également considéré pour la réduction de l'oxygène sur des systèmes très différents, par exemple dans des études traitant de la réduction d'oxygène sur électrode tournante en platine (massif) en fonction du pH . Ces auteurs avancent plusieurs possibilités à l'origine du terme anodique expliquant l'apparition d'un potentiel mixte:

- ✓ formation d'oxyde de platine.
- ✓ oxydation d'impuretés organiques.
- ✓ dissolution du platine.

La formation d'oxyde de platine est jugée trop lente pour expliquer la valeur du potentiel mixte, alors que la seconde hypothèse est écartée car la dépendance théorique du potentiel avec le pH ne suit pas la variation expérimentale. Pour cette réaction, l'ordre de grandeur de la densité de courant vers 1 V est de $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. En effet, le platine est dispersé sous forme de nanoparticules d'environ 2 nm de diamètre. Avec une telle vitesse de dissolution, ces dernières disparaîtraient en quelques heures.

Nous pensons plutôt que l'origine du potentiel mixte puisse s'expliquer par la présence d'autres couples au niveau de l'électrode, Par exemple :

- ✓ L'hydrogène qui peut diffuser de l'anode a la cathode a travers la membrane électrolyte.
- ✓ Le peroxyde d'hydrogène, qui peut aussi être produit par la réduction d'oxygène, a quelques pourcents selon Paulus.

Aucune origine n'est donc clairement établie pour ce potentiel mixte, bien qu'il soit responsable d'une grande partie de la diminution du rendement électrique par rapport a la valeur théorique, alors même qu'aucun courant n'est débit par la pile.

Selon la densité de courant a laquelle on travaille, on peut distinguer trois zones sur les courbes de performance illustrées sur la Figure précédente :

- Zone 1 : aux plus faibles densités de courant, la tension diminue rapidement a cause des surtensions d'activation qui sont dues a la cinétique des réactions (notamment la réduction d'oxygène, la plus lente).

- Zone 3 : aux plus fortes densités de courant, la tension chute brutalement. A ce point, le transport de matière devient limitant, c'est-à-dire que l'apport de réactif n'est plus assez rapide par rapport a la cinétique des réactions.

- Zone 2 : dans la gamme des densités de courant moyennes, la tension évolue linéairement avec le courant. Cette linéarité est souvent, a tort, attribuée exclusivement à la chute ohmique alors qu'elle s'explique par la somme des trois contributions (chute ohmique, surtensions d'activation et de concentration), qui sont toutes trois linéaires dans cette zone.

Pour minimiser les surtensions, l'assemblage membrane-électrodes est conçu de manière a optimiser les échanges de réactifs, d'ions et d'électrons, a un coût minimum.

CHAPITRE 3

SIMULATION NUMERIQUE

I. INTRODUCTION :

Malgré les améliorations considérables effectuées pendant les dernières années sur les performances des piles à combustible PEM, d'importantes améliorations peuvent encore être réalisées afin de diminuer la surtension globale de la pile. Les limitations actuelles concernent notamment la cinétique de réduction de l'oxygène, les problèmes de transport des réactifs et l'utilisation du platine à la cathode. Il est important de bien comprendre la relation entre les caractéristiques structurales de la couche catalytique active et ses performances électriques. Plusieurs modèles macroscopiques permettent de simuler le fonctionnement d'une telle couche. On distingue trois principales approches mathématiques:

➤ Le modèle homogène qui décrit la couche catalytique comme une couche uniformément constituée de pores, de conducteurs protoniques et électroniques. Il a été développé par Bernardi et Verbrugge en 1992 [35].

➤ Le modèle de film qui suppose un support électrique poreux catalytique recouvert d'un film mince de conducteur protonique. Srinivasan et ses collaborateurs ont été les premiers à modéliser une couche active par un tel modèle en 1967 [36].

➤ Le modèle d'agglomérats dans lequel la couche catalytique est décrit comme une multitude de petits domaines homogènes séparés par des pores. Srinivasan en 1998 [37] a notamment utilisé ce modèle.

De nouveaux modèles d'agglomérats ont également été récemment développés pour lesquels les sous domaines homogènes sont sphériques. Ces agglomérats sphériques constitués d'un mélange homogène (Pt/C – Electrolyte – PTFE) peuvent être recouverts d'une couche électrolytique [38]. Le modèle d'agglomérat sphérique noyé dans l'électrolyte est le plus utilisé dans la littérature [39].

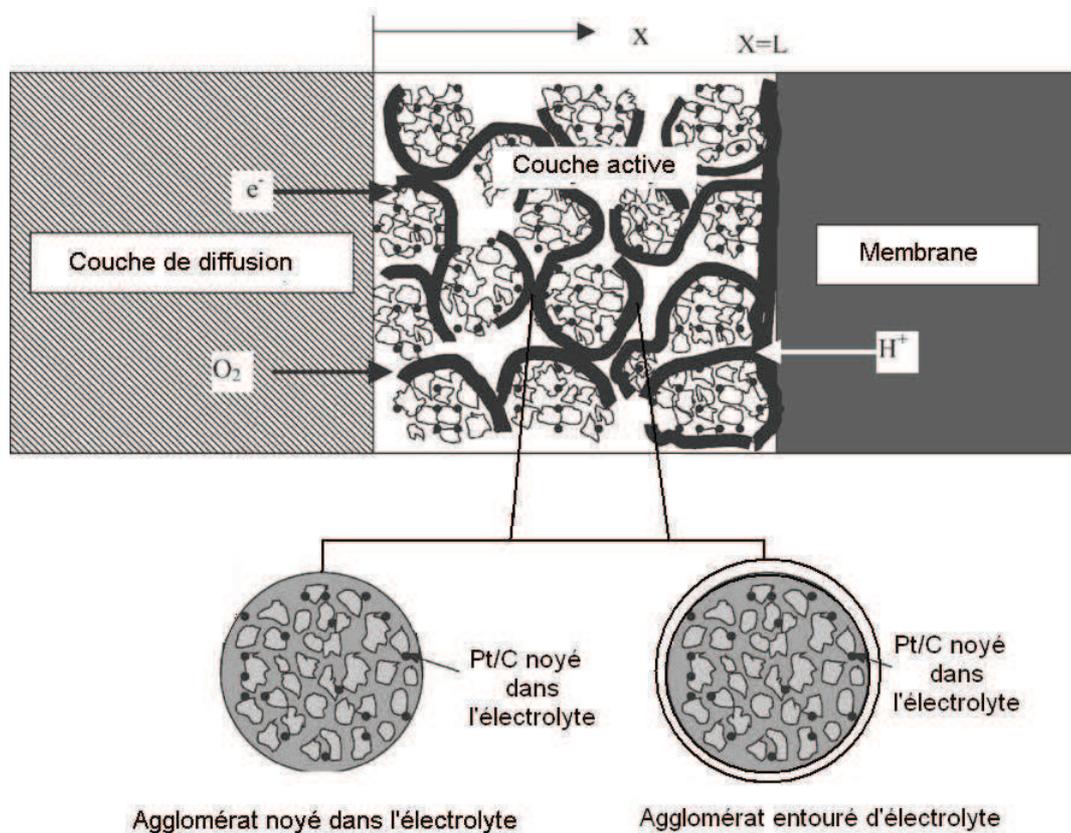


Figure 42 : Structure de la couche active associée aux modèles d'agglomérats sphériques. [40]

II. DESCRIPTION DU MODELE DE LA COUCHE ACTIVE :

Le modèle de la couche active sert à calculer la distribution de la réaction globale dans la couche catalytique.

Cette théorie est préoccupée par la distribution de la réaction globale de la couche catalytique. Par conséquent, les principaux effets ne se font pas au niveau agglomérats qui ont une concentration uniforme. (L'effet de concentration est pris en compte dans le calcul de la résistance de transfert de charge). La résistance de transfert de charge doit être en parallèle avec un condensateur, ce qui représente une charge à double couche. Cela peut être négligé pour l'état d'équilibre de fonctionnement des piles à combustible.

Les équations régissant les modèles des électrodes poreuses sont :

1. **Bilan de masse** : Le bilan de masse peut être écrit pour chaque espèce i phase k sous la forme différentielle suivante :

$$\frac{\partial \varepsilon_k c_{i,k}}{\partial t} = -\nabla N_{i,k} - \sum a_{i,k} s_{i,k,h} \frac{i_{h,1-k}}{n_h F} + \sum_l s_{i,k,l} \sum_{p \neq k} a_{k,p} r_{l,k-p} + \sum_g s_{i,k,k} \varepsilon_k R_{g,k}$$

Où le terme sur le côté gauche représente la quantité totale accumulée des espèces i dans un volume contrôle, $-\nabla N_{i,k}$ est la masse qui pénètre ou quitte le volume de contrôle et les trois derniers termes représentent la matière gagnée ou perdue sous l'effet de les réactions chimiques.

2. **Equation de Stefan-Maxwell** : Le modèle de Stefan-Maxwell est généralement utilisé dans les systèmes multi espèces. Le principal inconvénient est qu'il est difficile à résoudre mathématiquement. Il peut être utilisé pour décrire le gradient des fractions molaires des substances.

$$\nabla y_i = RT \sum \frac{y_i N_j - y_j N_i}{p D_{ij}^{eff}}$$

Où y_i est la fraction molaire de l'espèce i en phase gazeuse, et N_i est le flux superficiel de l'espèce i sur un volume élémentaire, qui est négligeable par rapport au système, mais très important par rapport à la taille des pores. D_{ij}^{eff} est le coefficient de la diffusion binaire qui peut être défini par :

$$D_{ij}^{eff} = \frac{a}{p} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{c,i} T_{c,j}}} \right)^b (p_{c,i} p_{c,j})^{1/3} (T_{c,i} T_{c,j})^{5/12} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \varepsilon^{1.5}$$

Où $T_{c,i}$ et $T_{c,i}$ sont la température et la pression critiques des espèces i et j , M est la masse moléculaire des espèces, $A = 0.0002745$ pour les gaz diatomiques, H_2 , O_2 , et N_2 , $a = 0.000364$ pour la vapeur d'eau, $B = 1.832$ pour les gaz diatomiques, H_2 , O_2 , et N_2 et $b = 2.334$ pour la vapeur d'eau.

3. **L'équation de Darcy** : La forme de flux d'un écoulement d'eau liquide suivant la loi de Darcy est :

$$N_{w,L} = \frac{k}{V_w \mu} \nabla p_L$$

Où V_w est le volume molaire d'eau. (Plusieurs modèles utiliser cette équation avec une fraction volumique en phase liquide).

4. **l'équation de Schlogl** : L'équation de Schlogl décrit la vitesse de l'eau dans le cas de deux phases (les protons dans l'eau) :

$$v_{w,2} = -\left(\frac{k}{\mu}\right) \nabla p_L - \left(\frac{k_\Phi}{\mu}\right) z_f c_f F \nabla \Phi_2$$

Où k et k_Φ sont respectivement la perméabilité effective hydraulique et électrocinétique, p_L est la pression hydraulique, μ est la viscosité de l'eau, et z_f et c_f se référer à la charge et à la concentration des sites ioniques fixes.

5. **Loi d'Ohm** : La loi d'Ohm est écrite sous la forme suivante :

$$i_1 = -\sigma_0 \varepsilon_1^{1.5} \nabla \Phi_1$$

Où ε_1 et σ_0 sont respectivement la fraction volumique et la conductivité électrique.

6. **Equation de saturation** : La saturation S est la quantité de liquide qui occupe le volume des pores et est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 - S)$$

La réaction de réduction de l'oxygène décrite par la loi de Butler-Volmer. Le transport des électrons dans le carbone poreux a été négligé du fait de la forte conductivité du carbone poreux. Ce modèle à une dimension est isotherme et stationnaire.

Dans un premier temps, nous allons calculer le courant généré par un agglomérat homogène sphérique situé à la distance x de la couche de diffusion. Pour cela, nous introduisons un ensemble de variables définies dans le tableau suivant :

Paramètre	Valeur
Température	75 °C
Pénétration d'O ₂ dans les agglomérats	1.5 e ⁻¹¹
Pénétration d'H ₂ dans les agglomérats	2 e ⁻¹¹
Rayon des agglomérats dans les électrodes	110 e ⁻⁵
Pression de gaz totale	1 atm
Pression de l'hydrogène	1 atm
Pression de l'air	1 atm
Saturation	0.6 e ⁻¹²
Coefficient de transfert anodique	1
Coefficient de transfert cathodique	0.9
Constante de la résistance ohmique	0.02 ohm-cm ²
La densité de courant maximale	1.4 A/ cm ²
Constante de transport de la masse	1.1
Constante d'amplification	0.085
La fonction de Gibbs (forme liquide)	- 228.170 J/mol
La surface spécifique des électrodes	10000
La densité de courant	1 à 1.2 A/cm ²

Le modèle développé consiste à calculer certains paramètres pour déterminer :

- (1) La courbe de polarisation (la tension en fonction de la densité de courant) ;
- (2) La variation des pertes d'activation en fonction de la densité de courant ;
- (3) La variation de facteur d'efficacité en fonction de la densité de courant ;
- (4) La variation de la densité de flux superficiel de l'hydrogène en fonction de la densité de courant.

III. CODE DE CALCUL (EN FORTRAN) :

```

c      %les parametres
real*8 k_h,F,R,R2,T,Tc,Psi_O2_agg,Psi_H2_agg,R_agg_an,R_agg_cat
&P_gas,P_H2,P_air,S,x_O2_g,x_H2_g,alpha_a,alpha_c,k_O2,i_h,
&R_ohm,il,k,Alpha1,Gf_liq,a120,i_orr,phi_O2,i_hor,phi_H2
F = 96487          ! constante de Faraday
R = 8.31434        ! constante des gaz parfaits
T = 348.15         ! Temperature (K)
Tc = T - 273.15   ! Temperature (degrees C)
Psi_O2_agg = 1.5e-11 ! perméabilité de O2 dans les agglomerats
Psi_H2_agg = 2.e-11 ! perméabilité de H2 dans les agglomerats
R_agg_an = 110.e-5  ! rayon des agglomerats à l'anode
R_agg_cat = 110.e-5 ! rayon des agglomerats à la cathode
P_gas = 1.         ! la pression totale
P_H2 = 1.          ! la pression de l'hydrogene (atm)
P_air = 1.         ! la pression de l'air (atm)
S = 0.6e-12       ! Saturation
x_O2_g = 0.21     ! fraction molaire de O2 à l'état gas
x_H2_g = 1.       ! fraction molaire de H2 à l'état gas
alpha_a = 1.      ! coefficient de transfert pour l'oxydation de H2
alpha_c = 0.9     ! coefficient de transfert pour l'oxydation de O2
R_ohm = 0.02      ! la constante de la resistance ohmique(ohm-cm^2)
il = 1.4          ! la densité de courant maximale (A/cm2)
k = 1.1          ! la constante k
Alpha1 = 0.085   ! constante d'amplification
Gf_liq = -228170. ! la fonction de Gibbs à l'état liquide (J/mol)
a120 = 10000.    ! la surface spécifique de l'électrode (1/cm)
open(1,file='couche catalytique.dat')
do volt=0.01, 1.2, 0.01 ! tension
ivolt
c      do i=0.01, 1.2, 0.01 ! densité de courant (A/cm2)
c      % Calcul des pressions partielles
c      % Calcul de la pression de saturation de l'eau
x = -2.1794 + 0.02953*Tc - 9.1837*10e-5*Tc**2 + 1.4454*
&10.e-7 *Tc**3
P_H2O = (10.**x)
c      % Calcul de la pression partiel de l'hydrogene
pp_H2 = 0.5 * ((P_H2)/(exp(1.653 * i/(T**1.334)))-P_H2O)
c      % Calcul de la pression partielle de l'oxygene
pp_O2 = (P_air/exp(4.192*i/(T**1.334)))-P_H2O
c      %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
c      % Reaction 1: production de l'eau liquide
c      % la densité de courant(A/cm^2)
i_orr = 1.0e-7 * exp((73.269./R) * ((1./303)-(1./T)))
c      % La partie cinétique du module de Thiele
k_O2 = a120 * i_orr/(4.*F)*exp((-alpha_c * F)/(R*T))*(-volt)
c      % Module de Thiele
phi_O2 = R_agg_cat*sqrt(k_O2/Psi_O2_agg)
c      % Facteur d'efficacité
E_O2 = 3./phi_O2**2.*(phi_O2/tanh(phi_O2)-1.)
c      % La quantité de l'eau liquide à la couche catalytique cathodique
rate_rx_H2O1 = k_O2 * x_O2_g * P_gas * (1 - S)* E_O2
c      %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
c      % Reaction 2: Oxydation de l'hydrogen
c      % La densité de courant (A/cm^2)
i_hor = 1.e-3 * exp((9500./R)*((1./303)-(1./T)))
c      % partie cinétique du module de Thiele
k_h = a120*i_hor/(2.*F)
k_h=k_h*exp((alpha_a*F)/(R * T)*volt)
c      % module de Thiele
phi_H2 = R_agg_an*(k_h/Psi_H2_agg)**0.5
c      % Facteur efficacité
E_H2 = 3./phi_H2**2.*(phi_H2/tanh(phi_H2)-1.)
i_h = exp(-alpha_c*F/(R * T)*volt)/exp((alpha_a*F)/(R*T)*volt)
c      % le taux de l'hydrogène à couche catalytique anodique
rate_rx_H2 = k_h *(x_H2_g*P_gas-i_h)*(1 - S)*E_H2

```

```

c %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
c % Calcul des pertes d'activation par l'équation de Butler-Volmer
c % les pertes d'activation anodiques
V_act_anode = ((R * T)/((alpha_a + alpha_c) * F))*
&log(i/(i_hor * a120 * (1-S) * (x_H2_g * P_gas)))
c % les pertes d'activation cathodiques
V_act_cathode = log(i/(a120*(1-S)*i_corr*(x_O2_g*P_gas)))*
&((R*T)/(-alpha_c*F))
c % les pertes d'activation totales
V_act = V_act_anode + V_act_cathode
c % les pertes ohmique
V_ohmic = -(i*R_ohm)
c % pertes transport de masse
term = (1.-(i/il))
if(term.gt.0.)then
V_conc = Alpha1*(i**k)*log(1.-(i/il))
else
V_conc = 0.
endif
c % Calcul de la tension de Nernst
E_nernst = -Gf_liq/(2.*F)-((R*T)*log(P_H2O/(pp_H2*(pp_O2**1/2))
&))/(2.*F)
write(*,10)'E_nernst=',E_nernst
c % Calculde la tension de sortie
V_out = E_nernst + V_ohmic + V_act + V_conc
if(term.lt.0.)then
V_conc = 0.
endif
if(V_out.lt.0.)then
V_out = 0.
endif
write(1,10)i,volt, E_H2, E_O2, V_act, rate_rx_H2,V_out
enddo
format(2(2x,f4.2),5(2x,f15.5))
end
10
I

```

IV. RESULTATS ET DISCUSSION :

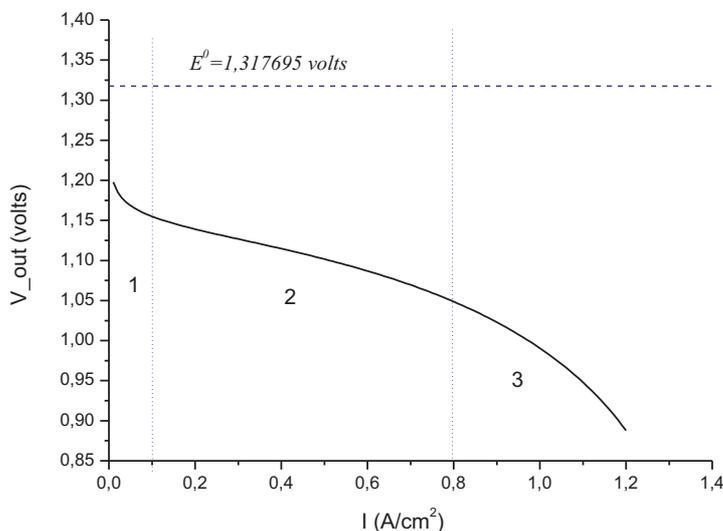


Figure 43 : Courbe de polarisation

La figure 43 représente la variation de la tension de sortie en fonction de la densité de courant (courbe de polarisation).

Sur cette courbe de polarisation, il est possible de distinguer trois zones de fonctionnement.

✓ La première chute de potentiel aux faibles densités de courant (1) est due aux cinétiques de transfert de charges à l'interface électrochimique car une part d'énergie est nécessaire à l'amorçage des réactions d'oxydoréductions aux électrodes.

✓ La partie linéaire (2) traduit un comportement résistif aux densités de courant moyennes. Les principales sources de cette résistance sont attribuées au transport des protons dans la membrane, ainsi les autres éléments de l'assemblage de la cellule, diffuseurs et plaques bipolaires présentent des conductivités électroniques élevées, car ils sont généralement élaborés à partir de carbone et les chutes de potentiel sont relativement faibles. Le transfert des protons dans la membrane dépend de la conductivité protonique de celle-ci. Il a été montré dans la littérature que la conductivité du Nafion est fortement dépendante de la température mais surtout de son état d'hydratation [41].

✓ Aux fortes densités de courant, on peut observer une chute rapide du potentiel (3) se traduisant par un courant limite. Les phénomènes responsables de cette chute de potentiel sont en général liés aux problèmes de diffusion des gaz jusqu'aux sites catalytiques. Il peut s'agir d'une alimentation insuffisante en gaz aux fortes densités de courant ou d'une gêne créée par la condensation de l'eau aux électrodes [42].

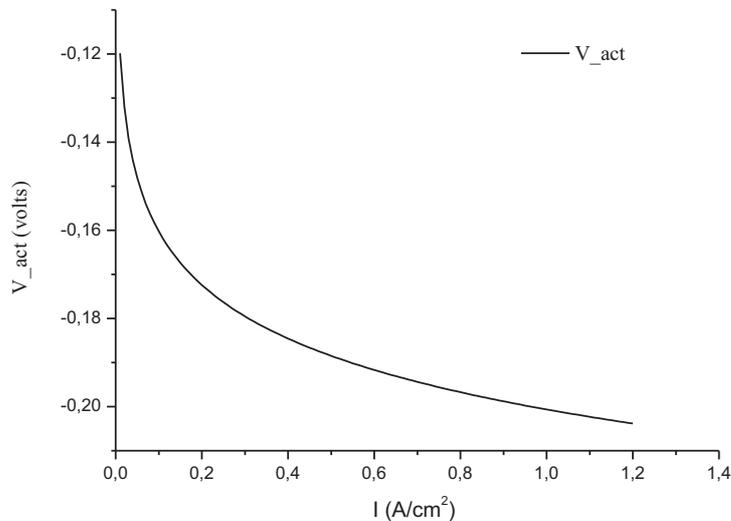


Figure 44 : Les pertes d'activation de Butler-Volmer

La figure 44 représente la variation de la tension d'activation en fonction de la densité de courant suivant l'équation de Butler-Volmer.

On remarque que la tension d'activation diminue de façon logarithmique avec la densité de courant produit par la réaction électrochimique. Ces pertes dominent dans la région à faible densité de courant, car les pertes d'activation sont dues au démarrage des réactions chimiques à l'anode et à la cathode. Une partie de l'énergie disponible est utilisée pour briser et reformer les liaisons chimiques aux électrodes. Si ces pertes interviennent aux deux électrodes, la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode est beaucoup plus rapide que la réduction de l'oxygène à la cathode. Il s'ensuit que les pertes d'activation sont essentiellement dues aux réactions cathodiques [43].

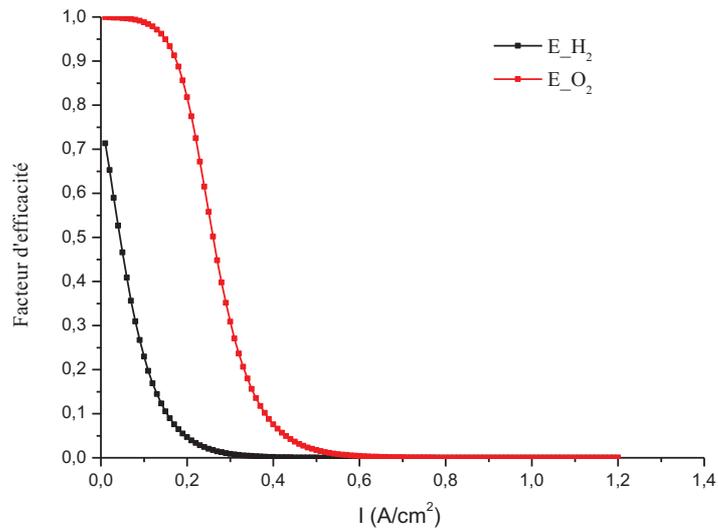


Figure 45 : La variation de facteur d'efficacité en fonction de la densité de courant.

La figure 45 représente la variation de facteur d'efficacité de l'hydrogène et l'oxygène en fonction de la densité de courant.

On constate que le facteur d'efficacité de l'oxygène est plus important que de l'hydrogène (à une densité de courant nul l'hydrogène atteint les 75% mais l'oxygène atteint 100%) mais les deux facteurs diminuent à 0% pour une densité de courant de $0.75 A/cm^2$ pour l'hydrogène de $1.05 A/cm^2$ pour l'oxygène.

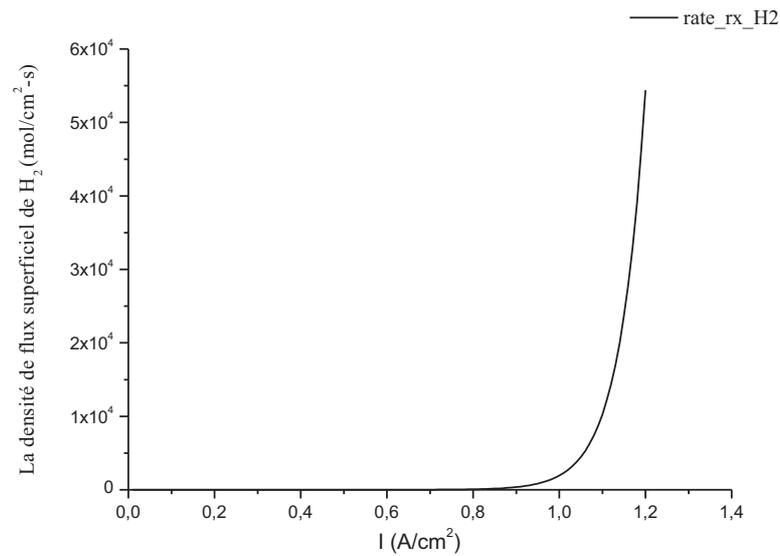


Figure 46 : La variation de la densité de flux superficiel de H₂ en fonction de la densité de courant.

La figure 46 représente la variation de la densité de flux superficiel de l'hydrogène en fonction de la densité de courant.

On remarque que la densité de flux de l'hydrogène augmente exponentiellement avec la densité de courant, elle débute très faible sous une faible densité de courant puis atteint des valeurs de l'ordre de 10⁴ mole /cm²-s pour des densités de courant plus de 0.96 A/cm².

La forme de cette variation est : $y = y_0 + Ae^{Rx}$

Avec $y_0 = -1,21134 \cdot 10^{-4} \pm 9,73505 \cdot 10^{-5}$ $A = 1,12122 \cdot 10^{-4} \pm 4,38156 \cdot 10^{-11}$

$R = 16,66649 \pm 3,31618 \cdot 10^{-7}$

V. CONCLUSION

Pour une utilisation efficace de la pile à combustible une connaissance détaillée du fonctionnement et donc une modélisation mathématique est indispensable. L'utilisation de ce dispositif est particulièrement difficile car un grand nombre d'entrées et des sorties à contrôler, donc toutes les grandeurs extérieures sont à prendre en compte.

Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle d'agglomérats de la couche catalytique de la pile à combustible échangeuse de proton (PEM) afin d'étudier la distribution de la réaction globale dans la couche catalytique.

On remarque que les pertes d'activation sont très influentes, après le démarrage du système et provoquent une chute sur la tension de la cellule.

Les performances de la couche active catalytique cathodique (et donc les performances de la cellule) sont principalement limitées par la migration des protons à faible surtension puis par la diffusion de l'oxygène mais à forte surtension, sans compter que dans ce cas la diffusion de l'oxygène dans la couche de diffusion induira également une perte de tension. La transition entre les deux régimes (à faible et à forte surtensions) se produit à une surtension totale limite (ou densité de courant totale limite) qui est d'autant plus importante que la conductivité protonique sera faible.

A très faible surtension totale, les sites catalytiques sont actifs sur toute l'épaisseur de la couche active. Dans le régime limité par la migration des protons, le platine est majoritairement actif à l'interface couche active / membrane, alors que à très forte surtension l'activité est localisée près de la couche de diffusion.

Pour diminuer la surtension de la couche active cathodique à faible densité de courant, il est impératif d'augmenter la surface catalytique sur une très faible épaisseur. Dans ce cas, la porosité de la couche active chute fortement ce qui n'est pas critique tant que la densité de courant reste faible. Par contre, à forte densité de courant, l'approvisionnement en oxygène devient critique. Un compromis doit donc être trouvé entre l'épaisseur de la couche active, la surface catalytique et sa porosité.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] M M. Robert Galley et Claude Gatignol ; « Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible », 3 juillet 2003.
- [2] Christian Bailleux et Pierre Clément, « L'hydrogène révolutionnaire », Direction des études et Recherches, EDF, 1989.
- [3] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), « L'hydrogène », ISSN 1637-5408, 2004.
- [4] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), « Le soleil – de l'étoile à l'énergie domestique- », ISSN 1637-5408, 2004.
- [5] Bent Sorensen, « Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications », Elsevier – Academic Press, ISBN: 0-12-655281-9, 2005.
- [6] Cristina Luliana, « Phases et nouveaux composés à base de Magnésium pour le stockage de l'hydrogène », thèse doctorat université de Bordeaux, 2008.
- [7] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), « Mémento sur l'énergie », ISSN 1280-9039, édition 2008.
- [8] IFP (Innovation Energie Environnement), P. Marion, S. Vinot, Juin 2009.
- [9] Shoko E and al, “Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies”, International Journal of Coal Geology, vol. 65, issues 3-4, pp. 213-222, 2006.
- [10] Russell H.Jones, George J.Thomas ; Materials for the hydrogen economy ;CRC press, ISBN-13 :978-0-8493-5024 ; 2008.
- [11] Papp R, “Cellule d'électrolyse”, Techniques de l'ingénieur, J 4800, 1990.
- [12] Ulleberg O, “Modelling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach”, International Journal of Hydrogen, vol. 28, pp. 21-33, 2003.
- [13] Ulleberg O, “Stand alone power systems for the future: optimal design, operation and control of solar-hydrogen energy systems”, Ph-D. dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, December 1998.
- [14] Janßen H & al., “High pressure electrolysis. The key technology for efficient hydrogen production”, proceedings of Hypothesis IV, vol. 1, pp.172-176, Stralsund, 2001.
- [15] Zoulias EI, Varkaraki E, Lymberopoulos N, “State of the art on electrolysis”, RES2H2 Project Deliverable to EC, 2002.
- [16] Damien A, «Hydrogène par électrolyse de l'eau», Techniques de l'ingénieur, J 6366, 1992.

- [17] Julien LABBE, « L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, thèse doctorat, Mines Paris, soutenue le 21/12/2006.
- [18] Stucki S, Scherer GG, Schlagowski S, Fischer E, "PEM water electrolyzers : evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants", J. Applied Electrochemistry, vol. 28, pp. 1041-1049, 1998.
- [19] Suddhasatwa Basu, "Recent trends in fuel cell science and technology in fuel cell science and technology", Springer, ISBN 0-387-35537-5, 2007.
- [20] Hashimoto A and al., "Development of PEM water electrolysis type hydrogen roduction system for WE-NET", proceedings of 14th WHEC, Montreal, 2002.
- [21] Maloney T, "Parametric analyses of manufacturing breakthroughs to drive down the costs of PEM electrolysis hydrogen production", proceedings of 14th WHEC, Montreal, 2002.
- [22] Hijikata T, "Research and development of international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET)", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 27, pp. 115-129, 2002.
- [23] François Henn, Cours d'électrochimie – L3 chimie-physique et M1 matériaux concours ; Janvier 2006.
- [24] Bernard TREMILLON, Gérard DURAND ; "Electrochimie", Techniques de l'ingénieur J1604.
- [25] R. BEN SLAMA, "Essais sur la production de l'hydrogène solaire par électrolyse de l'eau", 13èmes Journées Internationales de Thermique, France du 28 au 30 Août 2007.
- [26] H. Oman Fuel cells for personal electricity. Aerospace and Electronic Systems Magazine, IEEE, vol. 15, n° 9, pp.43-45, septembre 2000.
- [27] Amel LACHICHI, « Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant - Application aux convertisseurs pour pile à combustible », thèse doctorat, université de franche- comte, soutenue le 24/11/2005.
- [28] Matthew M. Mench, "Fuel Cell Engines", John Wiley and Sons, ISBN 978-0-471-68958-4(cloth) , 2008.
- [29] J.Larminie et A.Dicks, "Fuel cell "systems Explained, Wiley. Chinchester, ISBN 0-471-49026-1, 2000.
- [30] K. Kordesch et G. Simader, "Fuel cells and Their applications", VCH, Weinheim, ISBN 3-527-28579, 1996.

- [31] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, « Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications », John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [32] Venkata Ramesh Chilukuri, « Steady state 1d modeling of pem fuel cell and characterization of gas diffusion layer », thèse doctorat, Mississippi State University, soutenue le 7 Aout 2004.
- [33] Sylvain MIACHON, « Développement d'une pile à combustible hydrogène / oxygène à électrolyte polymère solide de 100 cm² à hydratation interne », thèse doctorat, université de Joseph Fourier - Grenoble I, soutenue le 11 mai 1995.
- [34] Mathieu BOILLOT, « Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM », thèse doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, soutenue le 26 octobre 2005.
- [35] Y. -G. Yoon, G. -G. Park, T. -H. Yang, J. -N. Han, W. -Y. Lee et C. -S. Kim, « Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance », International Journal of Hydrogen Energy, Volume 28, Issue 6, Juin 2003.
- soutenue le 26 octobre 2005.
- [36] S. Srinivasan et H.D. Hurwitz, « Theory of a thin film model of porous gas-diffusion electrodes », Electrochimica Acta, Volume 12, Issue 5, Mai 1967.
- [37] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburgzev, O. A. Velez et S. Srinivasan, « An evaluation of the macro-homogeneous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs », Electrochimica Acta, Volume 43, Issue 24, 21 Aout 1998.
- [38] R. Madhusudana Rao et R. Rengaswamy, « Dynamic characteristics of spherical agglomerate for study of cathode catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) », Journal of Power Sources, Volume 158, Issue 1, 14 juillet 2006.
- [39] Datong Song, Qianpu Wang, Zhongsheng Liu, Titichai Navessin et Steven Holdcroft, « Numerical study of PEM fuel cell cathode with non-uniform catalyst layer », Electrochimica Acta, Volume 50, Issues 2-3, 30 Novembre 2004.
- [40] Caillard AMAËL, « Elaboration d'électrodes de piles à combustible par plasma », thèse doctorat, université d'Orléans, soutenue le 5 décembre 2006.
- [41] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, « Polymer electrolyte fuel cell model. », J. Electrochem. Soc, 1991.
- [42] J. M. Corrêa, F.A. Farret, L.N. Canha et M. Godoy Simões, « An electrochemical based fuel cell model suitable for electrical engineering automation approach », IEEE Trans. on Industrial Electronics, vol. 51, n° 5, octobre 2004.

[43] J. H. Lee, T. R. Lalk et A. J. Appleby, « Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks», *Journal of Power Sources*, vol. 70, n° 2, février 1998.

RESUME

Les travaux exposés dans ce mémoire ont pour thèmes : « étude de la production de l'hydrogène par électrolyse et pile à combustible ».

Le but poursuivi dans le cadre de ce travail est d'évaluer la possibilité de stockage d'électricité sous forme d'hydrogène produit par électrolyse afin d'utiliser dans des applications stationnaires de petites tailles, isolées du réseau, alimentées par un champ photovoltaïque.

Dans cette étude nous avons réalisé un banc d'essai expérimental qui nous permet d'étudier la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau salée (eau de mer) en utilisant une source d'énergie d'origine renouvelable (module photovoltaïque). Nous présentons la variation du débit d'hydrogène produit en fonction de la tension fournie pour diverses salinités (10 – 40 gr /l de Na Cl).

Enfin, une part importante du travail a été consacrée à une étude détaillée sur la pile à combustible à membrane échangeuse de proton.

MOTS CLES

Production d'hydrogène, Hydrogène, Electrolyse, Pile à combustible, Pile à combustible échangeuse de proton.

ABSTRACT

The work presented in this thesis for themes: "Study of hydrogen production by electrolysis and fuel cell.

The aim in this study was to evaluate the possibility of storing electricity as hydrogen produced by electrolysis to be used in stationary applications, small size, and remote network, powered by a solar array.

In this study we have carried an experimental device which allows us the study of the hydrogen production by electrolysis of brine using a source of renewable energy. We will present the hydrogen flow variation produced according to the voltage supplied to various salinities (10 - 40 g / l NaCl).

Finally, much work has been devoted to a detailed study on the proton exchange membrane fuel cell.

KEYWORDS

Hydrogen production, Hydrogen, Electrolysis, Fuel cell, Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

ملخص

الأعمال التي عرضت في هذه الرسالة تتمحور حول: " دراسة إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي وخلايا الوقود ".

وكان الهدف من هذه الدراسة هو تقييم إمكانية تخزين الكهرباء على شكل هيدروجين متحصل عنه عن طريق التحليل الكهربائي وهذا لاستخدامه في التطبيقات الثابتة صغيرة الحجم ، غير متصلة بالشبكة الكهربائية والتي تتغذى مباشرة من لوح كهر وضوئي .

في هذه الدراسة قمنا بانجاز تركيب تجريبي يسمح لنا بدراسة إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء المالح (مياه البحر) باستخدام مصدر للطاقة المتجددة (لوح كهر وضوئي). أين توصلنا إلى معرفة التغير في كمية الهيدروجين المنتجة بدلالة الجهد المطبق وذلك لنسب مختلفة من الملوحة (من 10 إلى 40 غرام / لتر من كلوريد الصوديوم).

وأخيرا فقد تطرقنا بإسهاب إلى دراسة مفصلة للبطاريات من نوع PEMFC.

الكلمات المفتاحية

إنتاج الهيدروجين ، الهيدروجين ، التحليل الكهربائي ، خلايا الوقود ، بطاريات من نوع PEMFC