

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir L'Ibrahim – Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي «برج بوعريريج»
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie
Option : Chimie des Matériaux

THÈME

Etude de l'influence de la température d'hydrogène
sur la tension de la pile à combustible (PAC)

Préparé par : KORBAA Fatima

Soutenu le : 22/10/2019

Devant le jury :

Président	MOULA	Baghdadi	MCB	Université de BBA
Rapporteur	DAOUDI	Salim	MCA	Université de BBA
Examineur	SAHNOUNE	Yassine	MCB	Université de BBA

Année Universitaire 2018-2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Au nom d'Allah le clément et le miséricordieux, nous remercions le bon dieu, de nous avoir donné la santé, la volonté, la patience et les moyens afin que nous puissions accomplir ce travail.

*Notre profonde gratitude et nos sincères remerciements s'adressent à notre promoteur **Mr DAOUDI SALIM** Maitre de conférence au sein de la faculté sciences et matière de Université Mohamed El Bachir*

El- Ibrahimi BBA

Pour avoir orienté, conseillé et pour sa présence le long de la réalisation de ce travail.

Je vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, en acceptant d'examinée notre travail et de l'enrichir par leurs connaissances.

Je remerciements vont aussi à tous les enseignants du département chimie et les ingénieurs de laboratoires.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous toujours en courage au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

JE DEDIE CE MEMOIRE A MON CHER PERE ET MA TRES CHERE MERE POUR
TOUS LEURS SACRIFICES ET LEUR SOUTIEN MORAL DURANT MES ETUDES ;
QUE CETTE REUSSITE SOIT POUR EU LE TEMOIGNAGE DE MA PROFONDE AFFECTION
ET MA RECONNAISSANCE ETERNELLE,

A MON MARI **ALI** A QUI JE SOUHAITE BEAUCOUP DE BONHEUR, SANTE ET DE
REUSSITE DANS SA VIE

A TOUS MES ADORABLES FRERES ET SŒURS, SURTOUT : **NOUREDDINE,**
MANSOUR ET ZAWINA, A QUI JE LEUR SOUHAITE BEAUCOUP DE SUCCES ET DE
BONHEUR ;

A MES COUSINS ET MES COUSINES ;

A TOUS MES COLLEGUES, SURTOUT **LEGLAM SABRINA, DJAHNIT**
DJAMILA, DAUD LAMIA

A TOUS MES AMIS AINSI QU'A TOUS MES CAMARADES DE « **MASTER** ».

Liste des Figures

Figure I.1	Schéma énergétique	03
Figure I.2	Origine de l'hydrogène produit dans le monde en 2011	05
Figure II.1	Assemblage d'une cellule élémentaire	19
Figure II.2	Différentes structures géométriques de canaux	20
Figure II.3	Schéma élémentaire d'une PAC	22
Figure II.4	Classification des piles à combustibles selon la puissance et le rendement électrique	26
Figure II.5	Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons	27
Figure II.6	Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe de méthanol	28
Figure II.7	Schéma de principe d'une pile à combustible à acide phosphorique	29
Figure II.8	Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline	30
Figure II.9	Schéma de principe d'une pile à combustible à carbonate fondu	32
Figure II.10	Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC	33
Figure II.11	Schéma de principe d'une pile à combustible à l'éthanol	35
Figure II.12	Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine	36
Figure II.13	Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe de Bor-hydrure	37
Figure III.1	Constitution d'une cellule de PAC PEM	42
Figure III.2	Variations des résultats de la tension empirique et théorique en fonction de température d'hydrogène	49
Figure III.3	Variations des résultats de la tension théorique sur la tension empirique en fonction de température d'hydrogène	50

Liste des tableaux

Tableaux I.1	Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène	06
Tableaux II.1	Différentes technologies de piles à combustibles	33
Tableaux II.2	Caractéristiques des différents types des piles à combustible	38
Tableau III.1	Données thermodynamiques à 25 °C	43
Tableau III.2	Les grandeurs standard de réaction à 25 °C	44
Tableaux III.3	Les constants de l'équation(III.18).	48
Tableaux III.4	Variation de la tension théorique par rapport de température d'hydrogène	49

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Introduction Général.....	1-2
Chapitre I : L'hydrogène	
Introduction.....	3
I.1. Généralités d'hydrogène.....	5
I.1.1. Définition.....	5
I.1.2. Propriétés de l'hydrogène.....	6
I.1.3. Nature de production de l'hydrogène.....	7
I.2. Bref historique.....	7
I.3. Production d'hydrogène.....	8
I.3.1. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles.....	8
I.3.2. Production d'hydrogène à partir de la gazéification de la biomasse	9
I.3.3. Production d'hydrogène par électrolyse.....	10
I.3.4. Production d'hydrogène à partir des méthodes biologiques.....	10
I.3.5. Production d'hydrogène à partir des alcools.....	11
I.3.5.1. Définitions des alcools.....	11
I.3.5.2. Intérêts des alcools.....	12
I.3.5.3. Le vaporeformage	14
I.3.5.4. Le reformage authotherme	15
I.4. Utilisation l'hydrogène.....	16
Conclusion.....	16

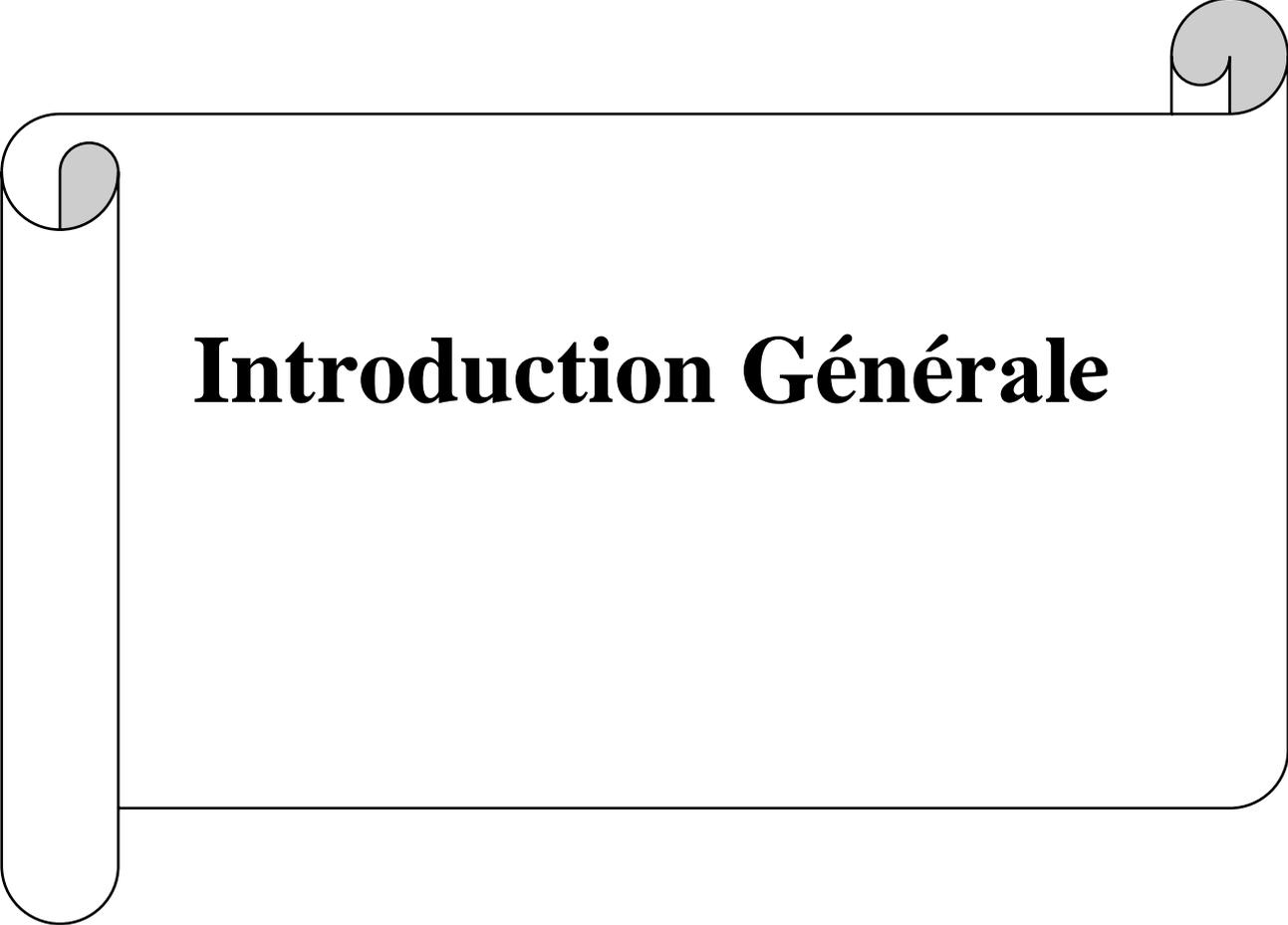
Chapitre II : La pile à Combustible

Introduction	17
II.1. Description générale d'une pile à combustible.....	18
II.1.1. Composition d'une pile à combustible.....	18
II.1.2. Principe de fonctionnement.....	22
II.2. Bref historique.....	23
II.3. Classification d'une pile à combustible.....	25
II.4. Les différents types de pile à combustible.....	25
II.4.1. Les piles à combustible à Basse Température.....	26
II.4.1.1. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC).....	26
II.4.1.2. Pile à méthanol direct (DMFC).....	27
II.4.1.3. Pile à acide phosphorique (PAFC).....	28
II.4.1.4. Pile alcaline (AFC).....	30
II.4.2. Piles à combustible à haute température.....	31
II.4.2.1. Pile à carbonate fondu (MCFC).....	31
II.4.2.2. Pile à oxyde solide (SOFC).....	32
II.4.3. Autre type.....	34
II.4.3.1. PAC à utilisation directe d'éthanol (DEFC pour Direct Ethanol..... Fuel Cell)	34
II.4.3.2. PAC à utilisation directe d'hydrazine (DHFC pour Direct..... Hydrazine Fuel Cell)	35
II.4.3.3. PAC à utilisation directe de Bor hydrure (DBFC).....	36
II .5. Avantages de pile à combustible en générale.....	40
II.6. Inconvénients de pile à combustible en générale.....	40
Conclusion	40

Chapitre III : Modélisation à PAC

Introduction	42
III.1. Modélisation et caractérisation des piles à combustible.....	42
III.2. Grandeurs standard de réaction à 25 °C.....	43
III.3. La force électromotrice.....	44
III.4. Influence de la température.....	47
III.4.1. Méthode de calcul théorique.....	47

III.4.2. Méthode de calcul empirique.....	48
Conclusion.....	50
Conclusion Général	52
Référence	



Introduction Générale

Introduction générale

Avec la pleine expansion de la demande énergétique qui ne cessera de croître dans les prochaines années. Une très grande quantité d'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 environnementale et l'épuisement, tant au niveau local par la pollution qu'au niveau global par l'émission des gaz à l'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 est une solution prometteuse et favorable à l'environnement qui permet d'obtenir de l'électricité grâce à la pile à combustible il n'existe pas à l'état naturel, il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau et les hydrocarbures. Effet être synthétisé à partir des énergies renouvelables. Il est particulièrement intéressant car son stockage est possible sous différents états (gaz, liquide et solide). D'autre part, il est léger et "propre". Mais il ne peut pas être utilisé directement, et nécessite la transformation d'une énergie chimique en énergie électrique. Cette production d'énergie a lieu dans une pile à combustible.

La pile à combustible est un générateur efficace d'énergie électrique à partir de l'énergie chimique, elle utilise la réaction électrochimique d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène pour donner de l'électricité.

En fait, des recherches sur les piles à combustibles ont été faites depuis une centaine d'années. Les avantages offerts par la technologie des PAC comme l'efficacité, la protection de l'environnement et la construction modulaire, sont tels qu'elles ont suscité un intérêt permanent pour leur développement depuis 1893.

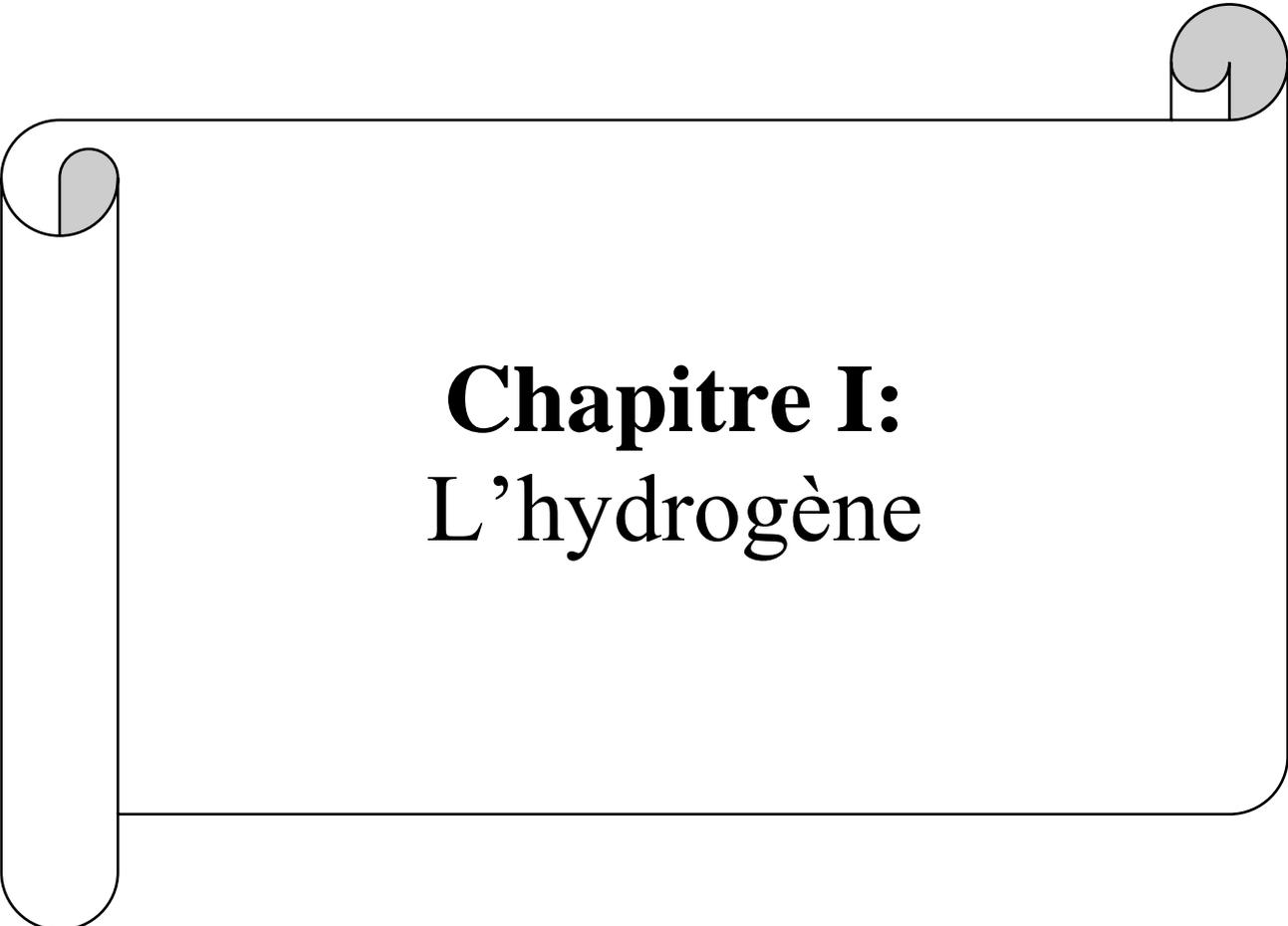
Cette travail consiste à l'étude et à la modélisation d'une pile à combustible, qu'est limité à une étude théorique et empirique de la pile qui prend en considération l'effet de la température sur la force électromotrice de la pile.

Introduction générale

Ce mémoire est divisé en trois chapitres : Le premier chapitre, on commence par une petite généralité d'hydrogène, il présente une définition d'hydrogène, des propriétés et des certaines caractéristiques physico-chimiques d'hydrogène, a priori un bref historique. On termine par une étude générale sur les modes de production d'hydrogène.

Le second chapitre est consacré à l'étude bibliographique d'une nouvelle technologie. Il aborde d'abord une généralité sur la pile à combustible, a priori un bref historique par la suite une description des différents types de PAC selon le type d'électrolyte et leur température : une caractéristique électrique et chimique et leur mode de fonctionnement. On termine par des avantages et des inconvénients généraux de PAC ; Cette technologie permet de convertir l'énergie d'hydrogène en électricité.

Dans le troisième chapitre est consacré à la modélisation qui prend en compte l'effet de la température d'hydrogène sur la force électromotrice de la pile selon l'équation de Nernst, on décrit de manière quantitative comment calculer le potentiel théorique et empirique.



Chapitre I: L'hydrogène

Chapitre I : L'hydrogène

Introduction

Depuis plus d'un siècle, les combustibles fossiles ont servi de sources primaires d'énergie dans le monde. Toutefois, la consommation d'énergie provenant de diverses sources, par les pays industrialisés ou par les pays en voie de développement ne cesse de croître. Compte tenu de la demande croissante, des limitations des réserves énergétiques et de l'impact environnemental des combustibles fossiles, il n'est pas surprenant que beaucoup d'effort soient actuellement menés à la recherche des sources énergétiques alternatives à savoir l'énergie renouvelable qui peut provenir de la biomasse, du solaire, de l'hydraulique, la géothermie, et celle dite éolienne, ... etc. Ces énergies primaires constituent ce qu'on l'appelle le mix ou le bouquet énergétique (Figure I.1).

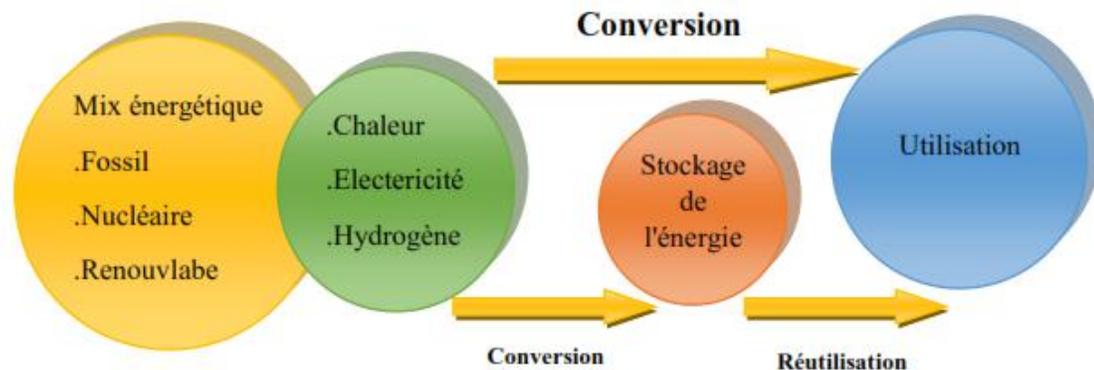


Figure I.1 : Schéma énergétique.

Une variété de procédés peut être utilisée, y compris les procédés chimiques, biologiques, thermochimiques, l'électrolyse et la photolyse. Chaque technologie est à un stade de développement différent, et chacun offre des opportunités uniques, des avantages et des défis, disponibilité locale des matières premières, la maturité de la technique, les applications du marché et la demande, les problèmes politiques, et les coûts seront tous influés sur le choix et la synchronisation des diverses options de production d'hydrogène.

L'hydrogène peut être produit à partir de diverses matières premières. Il s'agit notamment de ressources fossiles, tel que le gaz naturel et le charbon, ainsi que des ressources renouvelables,

Comme l'eau et la biomasse. Cependant, la production d'hydrogène à partir de l'eau reste coûteux et les techniques pour la production d'hydrogène à partir de la biomasse, telle que la décomposition enzymatique de sucres, le vaporeformage et la gazéification des bios-huiles, offre un faible taux d'hydrogène et des exigences de traitement complexes. De nombreuses recherches ont été faites sur des molécules qui sont plus réduite que les sucres à partir des glucides extraits de la biomasse renouvelable telle que le bio-méthanol était pratiquement complètement converti en hydrogène et en dioxyde de carbone. Ces résultats suggèrent que le vaporeformage et la combinaison de l'oxydation partielle dans des réacteurs catalytiques pourraient s'avérer utile pour la production d'hydrogène.

Les applications de l'hydrogène exigeant un degré de pureté et surtout dans le domaine du transport et automobile (pile à combustible) ainsi que dans le domaine d'électronique (H_2 comme gaz de balayage). Les réacteurs à membrane sont une technique prometteuse pour améliorer la production d'hydrogène. L'utilisation des membranes à base de Palladium donne des résultats remarquables en matière de conversion et de performance, en raison de la perméabilité de l'hydrogène à travers le palladium. A la lumière de ces considérations le présent travail a pour but d'étudier les deux systèmes MSR/ATR sur un catalyseur à base de Cu/ ZnO /Al₂O dans un réacteur membranaire à base de palladium par voie de simulation numérique. L'étude porte aussi sur la détermination des conditions opératoires optimales conduisant aux meilleurs performances des deux procédés.

I.1. Généralités d'hydrogène

I.1.1. Définition

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.). [4]. 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;
- Réduction très puissant;

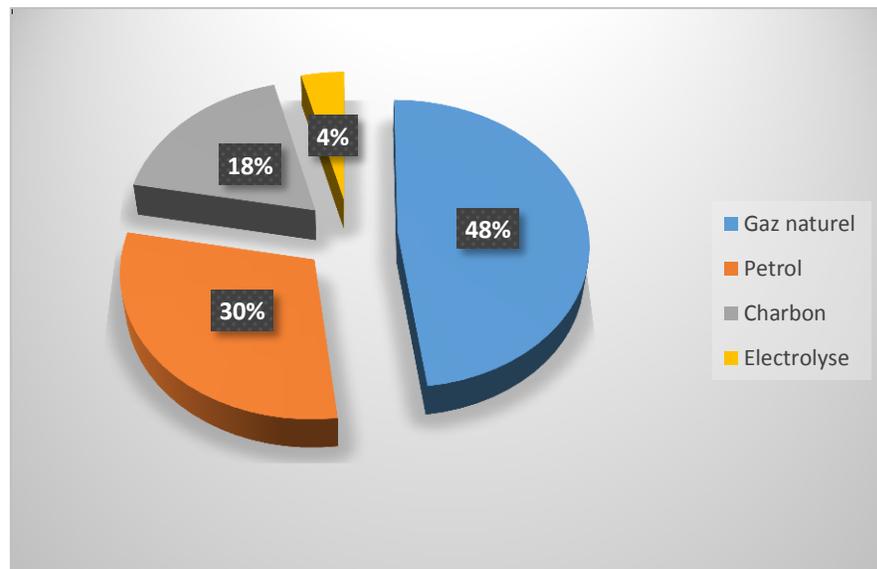


Figure I.2 : Origine de l'hydrogène produit dans le monde en 2011.

I.1.2. Propriétés de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant. Comme il ne possède qu'un électron, il ne peut former qu'une liaison covalente : c'est un atome univalent. Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène sont données dans le tableau I.1.

L'élément hydrogène est extrêmement abondant sur Terre, dans l'eau des lacs, des rivières et des océans ainsi que dans les combustibles fossiles ; c'est le constituant essentiel de notre univers mais il n'existe pas à l'état libre. Le dihydrogène est la forme moléculaire de l'élément hydrogène, qui existe à l'état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène, sa formule chimique est H_2 . Il est également appelé « molécule d'hydrogène » ou « gaz hydrogène » et, dans le langage courant, lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté avec l'élément chimique du même nom, il est très fréquemment désigné par hydrogène ». Le dihydrogène est un gaz incolore, inodore et non corrosif, et présente l'avantage d'être très énergétique [7].

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène. [7].

Désignations	Caractéristiques
Série chimique	Non- métaux
Groupe ; période ; bloc	1 ; 1 ; s
Masse volumique	0,0085 Kg / m ³
Masse molaire	2,016
Masse atomique	1,008 u
Rayon atomique	0,59°A
Configuration électronique	1s ¹
Structure cristalline	Hexagonale
Densité gazeuse	à 273K : 0,08988Kg / m ³
Point de fusion	-259,14°C(dihydrogène)
Point d'ébullition	-252,8 °C(dihydrogène)
Energie d'évaporation	445 KJ/ Kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 KJ / Kg
Chaleur spécifique	14,3 KJ / Kg. K
Electronégativité	2,1
La solubilité dans l'eau	0,019
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61cm /s

I.1.3. Nature de production de l'hydrogène :

Le dihydrogène peut être classé dans trois catégories qui diffèrent selon sa nature de production. Le dihydrogène est alors qualifié de :

- Captif, dans le cas où il est volontairement produit sur place puis consommé par l'industriel,
- Coproduit ou sous-produit, s'il provient de procédés chimiques non dédiés à sa production,
- Marchand, s'il est produit ou acheté par les gaziers puis revendu à leurs clients [8].

I.2.Bref historique

- 1671 : Robert Boyle dissout des tournures de fer dans de l'acide chlorhydrique dilué et rapporte que les ' vapeurs ' dégagées sont hautement inflammables.
- En 1766, le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler un gaz qui, en brûlant dans l'air, donne de l'eau.
- En 1781, le chimiste français Antoine Laurent de Lavoisier donne à ce gaz le nom d'hydrogène, mot composé de deux éléments issus du grec ancien signifiant « qui engendre l'eau ».
- Le 1er décembre 1783, Jacques Charles poursuit ces travaux et découla 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) [1,2,3].

I.3. Production d'hydrogène

La production d'hydrogène représente aujourd'hui 630 milliard de mm^3 , utilisée essentiellement pour produire l'ammoniac, le méthanol, HNO_3 , ... cette production devra fortement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétiques [9]

L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources différentes. Toutefois, actuellement, l'hydrogène est produit en majeure partie (97 %) à partir du reformage d'hydrocarbure [9]. Le choix de procédé de fabrication de l'hydrogène se fait en fonction de nombreux paramètres (type d'énergie primaire disponible, pureté, débits, ...). Les principales méthodes de production actuelles sont :

I.3.1. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles

Les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) ont un large domaine d'application, principalement fournir de l'énergie dans divers domaines, et aussi dans les synthèses de composés organiques par processus chimiques.

- **Décomposition thermique** : C'est une opération endothermique imposant un large apport de chaleur. Dans le cas des hydrocarbures, la réaction conduit principalement à la production de l'hydrogène et du carbone solide [10], ainsi qu'à des sous-produits tels que le méthane, l'éthylène et certains composés aromatiques, etc.
- **Reformage catalytique** : C'est un procédé de raffinage qui a pour objectif principal de modifier la composition de coupes pétrolières légères afin d'augmenter leur indice d'octane. Ce procédé permet de produire d'importantes quantités d'hydrogène par différentes réactions chimiques mises en œuvre (déshydrogénation, isomérisation, etc.) [11,12].
- **Vapocraquage** : C'est un procédé pétrochimique basé sur la pyrolyse des hydrocarbures en présence de la vapeur d'eau. Il repose principalement sur l'instabilité

à haute température, des paraffines et des naphènes, les principales réactions misent en jeu sont les réactions endothermiques suivantes : la coupure des liaisons C-C et la déshydrogénation donnant lieu à la production d'hydrogène.

- **Craquage catalytique** : C'est une opération pétrochimique qui permet de fractionner les composés lourds issus du pétrole en de petites molécules. Le méthane y est utilisé comme réactif sur des catalyseurs métalliques supportés (Ni, Co, Cu). Ce procédé présente un avantage particulier, celui d'éviter l'étape de séparation des produits gazeux, ceci est due au fait que par l'action de la température, il conduit uniquement à du carbone solide, et un hydrogène exempt de toutes traces de CO [11,13].
- **Oxydation partielle** : C'est un procédé de production d'hydrogène maîtrisé. Il se présente sous deux formes, catalytique et non catalytique et peut être appliqué à toutes les ressources naturelles contenant du carbone en proportion notable (hydrocarbure, charbon, biomasse, etc.) [14]. La réaction mise en jeu est exothermique, quasi complète, initiée par un préchauffage des réactifs vers 300°C et réalisée à des températures allant de 1000 à 1400°C.
- **Reformage autotherme** : Ce procédé est une combinaison de l'oxydation partielle non catalysée et le vaporeformage qui se produit en deux étapes. La première consiste à oxyder une partie du combustible en CO₂ et H₂O (O₂ pur ou air) afin de fournir la chaleur nécessaire à la seconde étape. La seconde étape est le vaporeformage (catalytique ou non catalytique) du combustible [11]. Une unité de Water Gas Shift est généralement présente en fin de chaîne dans le but de transformer la majorité du CO en CO₂, et atteindre une bonne efficacité.
- **Vaporeformage des hydrocarbures** : C'est un procédé pétrochimique de production d'hydrogène qui transforme des hydrocarbures et des naphas par la vapeur d'eau [15,16]. C'est un procédé classique vu que les premiers développements du vaporeformage de l'éthane datent de 1926[17].

I.3.2. Production d'hydrogène à partir de la gazéification de la biomasse :

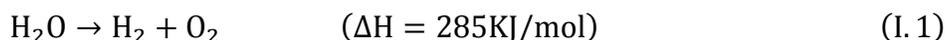
La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits

agricoles, les déchets urbains, se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone. Le terme gazéification décrit le processus thermochimique se déroulant à température élevée (800-1100°C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H₂. La différence par rapport à la combustion se situe dans la quantité suffisante pour conduire à l'oxygène utilisée (oxygène de l'air, oxygène de la vapeur) qui n'ait pas en quantité suffisante pour conduire à l'oxydation totale de la biomasse (combustion). Le procédé de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte quatre principales étapes [18] :

- Production du gaz de synthèse,
- Purification du gaz de synthèse par élimination des impuretés (H₂S, NH₃, ...),
- Réaction de water-glas-shift (WGS) en vue de convertir le monoxyde de Carbone contenu dans le gaz de synthèse en hydrogène en présence de la vapeur d'eau,
- Purification et production d'hydrogéné à grande pureté.

I.3.3. Production d'hydrogène par électrolyse :

Ce procédé repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en deux éléments constitutifs (l'hydrogéné et l'oxygéné). La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale :



Cette décomposition, nécessitant un apport d'énergie électrique, dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Cela correspond à un potentiel théorique de décomposition de l'ordre de 1,23 V/molécule d'eau à 298 K. en pratique, le potentiel est plutôt entre 1,7 et 2,3 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85%. Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) et un générateur de courant continu séparé par un électrolyse (milieu conducteur ionique).

L'utilisation des sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental. Le coût de l'hydrogène produit par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production [19].

I.3.4. Production d'hydrogène à partir des méthodes biologiques :

Certains microorganismes (microbes, cyanobactéries) dites photosynthétique produisent de l'hydrogène en captant de l'énergie lumineuse. Les recherches sont conduites

sur des micros algues, (Chlamydomonas, spiruline...) [20]. Les procédés biologiques de production de H₂ sont classés en quatre catégories, à savoir :

- La bio photolyse de l'eau par les algues et les cyanobactéries,
- La photo décomposition des composés organiques par les bactéries Photosynthétiques,
- La fermentation des composés organique par les bactéries,
- Le système hybride utilisant des bactéries photosynthétiques et des bactéries Anaérobique

I.3.5. Production d'hydrogène à partir des alcools

I.3.5.1 définitions des alcools

I.3.5.1.1. Le méthanol

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique de formule CH₃OH (souvent abrégé en Me OH), est le plus simple des alcools, il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique persistante [21]. Le chimiste allemand Matthias Pier, travaillant pour BASF a développé en 1923 le premier procédé pour convertir un mélange de gaz de synthèse (le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'hydrogène) en méthanol [17].



I.3.5.1.2 L'éthanol

L'éthanol ou alcool éthylique, est le moins dense des alcools (0,79 à 20°C), usuellement désigné par l'abréviation Et OH et possédant la structure semi-développée de CH₃-CH₂-OH. L'éthanol peut être produit industriellement par les différentes méthodes suivantes [21] :

- **Hydratation catalytique directe de l'éthylène**

Ce procédé repose principalement sur la réaction (I.4) [21], cette réaction nécessite une catalyse afin d'obtenir un rendement satisfaisant à l'équilibre (7- 22 %), suivis de distillations successives pour obtenir un mélange concentré en éthanol.



- **Hydratation indirecte de l'éthylène**

La production d'éthanol par hydratation indirecte de l'éthylène fait intervenir un mécanisme réactionnel complexe reposant sur deux grandes étapes : un ensemble de réactions d'estérification suivies d'hydrolyse. Ce procédé consomme des grandes quantités d'acide sulfurique et nécessite en entrée un mélange gazeux de bonne qualité [21].

- **A partir de la biomasse**

La production de bioéthanol à partir de la biomasse est actuellement la plus importante, vu qu'elle est respectueuse de l'environnement et nécessite des matières premières disponibles et faciles à manipuler. Sommairement, cette méthode se divise en trois étapes [21].

a) L'hydrolyse de la céréale : Cette étape consiste à hydrolyser l'amidon contenu dans les céréales afin d'obtenir du glucose. Elle est réalisée soit par des enzymes (hydrolyse enzymatique) soit par de l'acide (hydrolyse acide, nécessite que le mélange soit porté à ébullition).

b) La fermentation du glucose : Cette étape consiste à utiliser des levures que l'on insère dans un mélange de sucre et d'eau. Après une durée de fermentation de quelques semaines, on obtient un éthanol très dilué, inutilisable pour l'instant.

c) La distillation : La dernière étape de cette chaîne d'opérations est mise au point pour extraire l'éthanol du mélange (éthanol + eau). L'éthanol est un composé utilisé dans divers domaines d'application.

I.3.5.2. Intérêts des alcools

Dans le cas des piles à combustibles, l'emploi du méthanol comme carburant est très recommandé par les chercheurs étant donné qu'il bénéficie de plusieurs méthodes de production, telles que l'extraction à partir du gaz naturel [21], la synthèse chimique ou principalement la fermentation de la biomasse, comme source d'énergie respectueuse de l'environnement [18]. Par ailleurs, notre combustible présente d'autres avantages, qu'on classe comme suit :

- Aucune émission de polluants tels que NO et SO_x ,
- Molécule simple avec un rapport molaire hydrogène / carbone élevé,
- Basse concentration de CO ,
- Aucune liaison C-C réduisant ainsi la formation des sous-produits,

- Basse températures de réaction (200-300°C) et pression atmosphérique,
- Bonne miscibilité avec l'eau.

Bien que le méthanol présente de nombreux avantages dans ce domaine, il est important de noter que sa toxicité est relativement élevée et qu'il représente un inconvénient majeur lorsqu'il provient de carburants non-renouvelables [21]. De plus, l'éthanol aussi présente des avantages liés à sa manipulation, qu'on classe comme suit [21] :

- Bonne disponibilité et bas coûts de production,
- Manipulation, transport et stockage faciles,
- Produit non-toxique (contrairement au méthanol)
- Possibilité de distribution comme carburant à travers un réseau semblable

Aux stations de service conventionnelles.

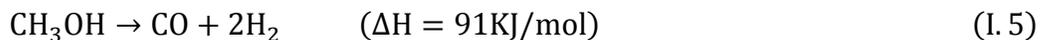
L'hydrogène peut être produit in situ à partir des alcools par quatre processus

Chimiques qui sont décrit comme suit :

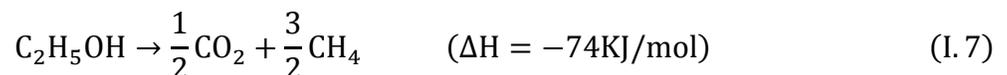
I.3.5.2.1. La décomposition

Le processus de décomposition est une opération endothermique assez simple d'un point de vue chimique, tandis que l'unique réactif impliqué est le méthanol qui se décompose sous l'effet de la chaleur, cela signifie qu'un apport énergétique est nécessaire.

Le rendement de cette réaction (I.5) est généralement de 67% en hydrogène et de 33% en monoxyde de carbone [22].



Le procédé de décomposition de l'éthanol est une opération endothermique simple d'un point de vue chimique, qui nécessite un apport énergétique externe, puisque le seul réactif impliqué est l'éthanol qui sous l'effet de la chaleur se décompose selon les réactions suivantes :



Plusieurs études ont été effectuées sur cette réaction afin de mettre au point un catalyseur actif, stable et bon marché. La réaction (I.6) est favorisée à hautes températures, et sur des catalyseurs Pt/Al₂O₃ pour donner un rendement remarquable en hydrogène [23].

D'autre part, à une température de 227°C, l'enthalpie libre de la réaction (I.7) est suffisamment négative pour que cette dernière soit favorisée et se réalise facilement à cette température [23].

I.3.5.2.2. L'oxydation partielle

Le procédé d'oxydation partielle du méthanol a attiré ces derniers temps l'attention de beaucoup de chercheurs, du fait que c'est un procédé exothermique qui ne nécessite aucun ajout externe d'énergie, chose importante d'un point de vue économique.



Le procédé est également intéressant dans le cas de l'éthanol puisque la réaction mise en jeu n'a besoin que d'un faible apport calorifique en début de réaction [24].



Il existe deux types de réactions dans ce procédé qui se réalisent à basse température et basse pression : La réaction (I.9) se déroule quand l'oxygène est en excès, et produit de l'hydrogène et du CO₂. Tandis que dans la réaction (I.10), le CO est produit à la place du CO₂. Quand l'oxygène n'est pas en excès. Aussi, il est préférable d'opérer avec un excès d'oxygène.

I.3.5.3. Le vaporeformage

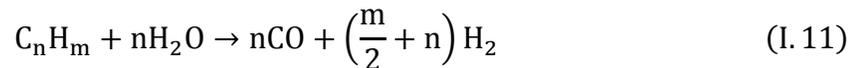
Le vaporeformage est le procédé de production d'hydrogène qui fait l'objet de notre étude, Il consiste à transformer des charges légères d'hydrocarbures (méthane, gaz naturel...) en gaz de synthèse composé de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Pour cela on fait réagir l'hydrocarbure avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel entre 840 et 950 °C. A partir du gaz de synthèse, on convertit le monoxyde de carbone à l'aide de vapeur d'eau pour obtenir du dioxyde de carbone et du dihydrogène.

I.3.5.4. Le reformage autotherme

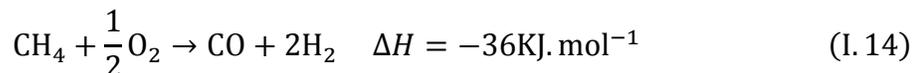
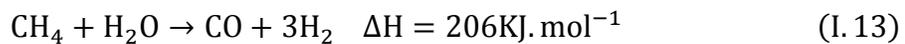
Le reformage autotherme du méthanol a été mis au point pour la première fois par Huang et Wang en 1986[24].

Cette technologie combine les deux précédentes (le vaporeformage / Oxydation partielle). La température de réaction est de l'ordre de 600 à 900 °C sous une pression supérieure d 20 bar, en présence d'un catalyseur (à base de nickel ou de métaux précieux).

Peuvent être réformés selon cette méthode : gaz naturel, méthanol, essence ou gazole.



Pour le méthane, on a les deux réactions suivantes :

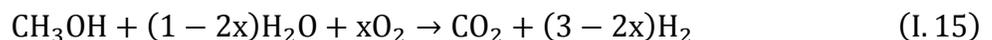


Elles se produisent simultanément dans le même réacteur. L'apport d'eau et d'oxygène est calculé de façon à ce que le bilan énergétique soit équilibré (la réaction se poursuivant sans apport externe d'énergie). Le démarrage peut se faire en commençant par l'oxydation du gaz naturel, réaction fortement exothermique.

Le gaz produit contient environ 30 % d'hydrogène, 10 % de CO, 10 % de CO₂ et de l'azote [25].

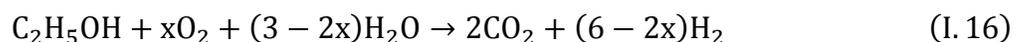
- **Reformage autothermique du méthanol**

Le reformage autothermique du méthanol s'effectue en présence d'un catalyseur à une température de 250 à 500 °C. L'équation de la réaction principale est :



- **Reformage autothermique de l'éthanol**

L'équation de la réaction principale est [26] :



I.4. Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est largement utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour la synthèse d'ammoniac, de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitrique. Il est aussi utilisé en métallurgie, en électronique, en pharmacologie, dans le traitement des produits agroalimentaires « matières grasses hydrogénées » et dans l'industrie verrière.

A l'état liquide, il est utilisé comme carburants dans les navettes spatiales. Toutefois, l'hydrogène présente un nouvel intérêt dans le domaine des transports, il permet également la production d'électricité via la pile à combustible [20].

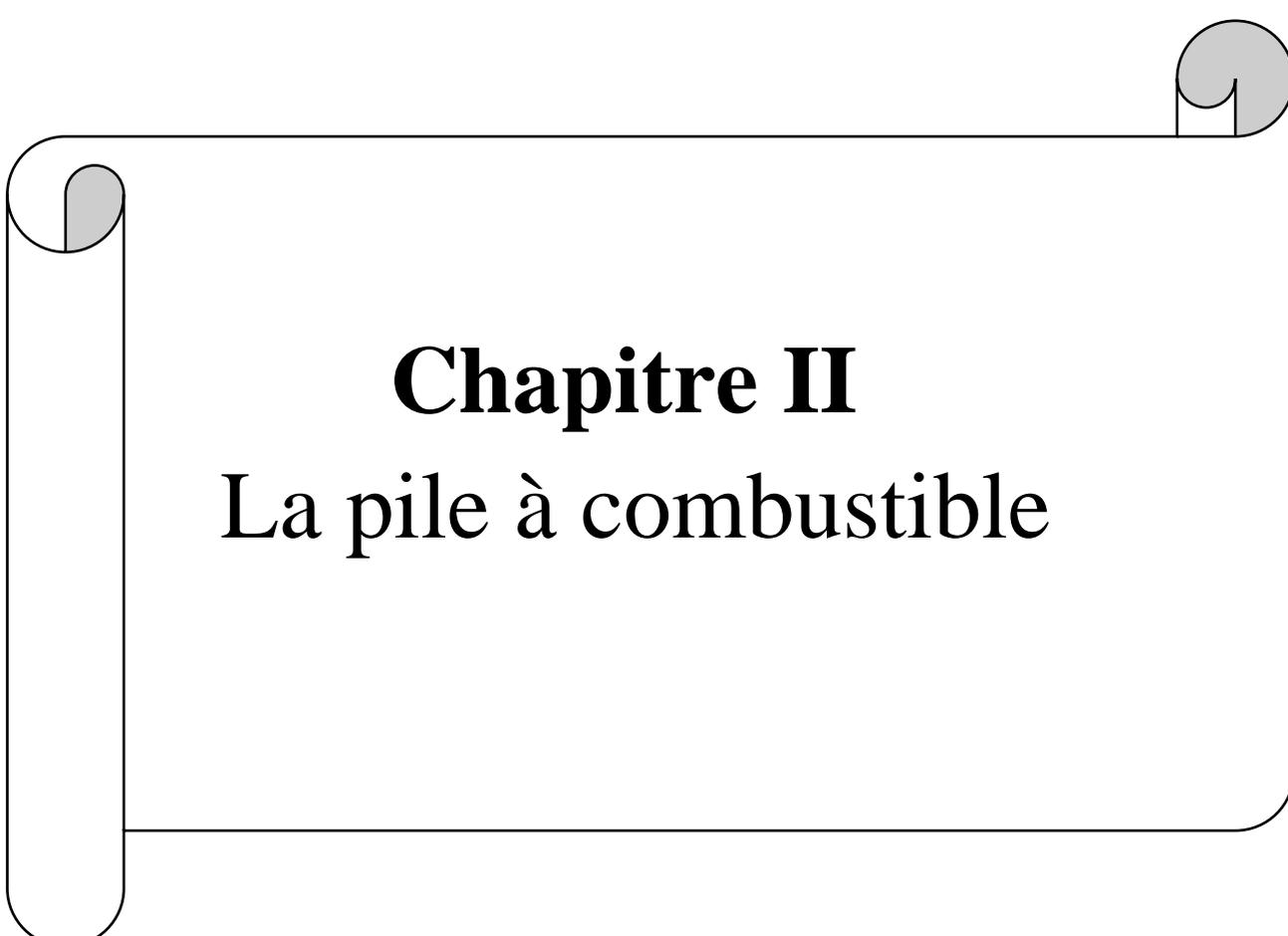
Conclusion

Actuellement, 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène. Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production on constate que :

- Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau
- L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par oxydation ménagée en présence d'oxygène.
- L'électrolyse de l'eau consiste à séparer l'eau H_2O en hydrogène H_2 et oxygène O_2 lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Le procédé industriellement disponible à l'heure actuelle consiste à réaliser cette électrolyse à l'aide d'électricité.
- La photo-électrolyse consiste en l'électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité. En présence d'un catalyseur, la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire.
- La production à partir de la biomasse est également un procédé prometteur à étudier.

Chapitre IL'hydrogène

Comme les ressources fossiles (actuellement elles sont la source principale de production d'électricité dans le monde) sont limitées, non renouvelables, et leurs combustions engendrent des gaz à effet de serre.



Chapitre II

La pile à combustible

Chapitre II : La pile à combustible

Introduction

Aujourd'hui, les piles à combustible sont une solution de remplacement des installations classiques polluantes et peu efficaces. Alimentées en hydrogène, elles ne dégagent aucun polluant atmosphérique et ne produisent que de l'eau pure. Les piles participent à l'optimisation de l'utilisation des combustibles en améliorant l'efficacité de production de l'électricité et éventuellement de chaleur. La décentralisation de la production électrique implique l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Dans ce cadre, la pile à combustible serait utilisée comme convertisseur d'énergie. Les applications visées sont aussi bien des installations stationnaires, portables que de traction des véhicules.

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie interne d'un combustible d'une réaction directement en énergie électrique avec dégagement de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé, Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé.

On distingue trois grandes catégories de générateurs électrochimiques : les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles :

Une pile : est un générateur électrochimique qui n'est pas conçu pour être rechargé. Elle fournit l'électricité provenant de son potentiel chimique par construction (il n'y a pas de première charge à établir à la fabrication). Quand l'un des réactifs est épuisé, la pile est usée et il faut la jeter et la remplacer.

Un accumulateur : est un générateur électrochimique conçu pour être rechargé. Il peut servir à stocker de l'énergie. L'énergie électrique provient de l'énergie chimique des réactifs, mais lorsque la quantité de réactifs atteint un certain seuil, il faut recharger l'accumulateur, c'est-à-dire le brancher sur une source de tension continue pour inverse

Le sens de la transformation chimique et reconstituer les réactifs de départ.

Une pile à combustible : est un générateur électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique à partir de réactifs renouvelés continuellement. La pile à combustible se compose d'un électrolyte pris en sandwich entre deux électrodes poreuses. Ces électrodes permettent le passage des deux gaz (hydrogène et oxygène). Le courant produit est recueilli aux électrodes et alimente une charge (moteur électrique, éclairage, instruments, etc.)

II.1. Description générale d'une pile à combustible

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique. Elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique [27].

Le terme « pile à combustible » précise que la réaction s'effectue de manière continue tant que le combustible, pouvant être de nature variée, est fourni. La réaction la plus fréquemment utilisée est celle entre l'hydrogène et l'oxygène, écologiquement intéressante puisqu'elle ne produit que de l'eau. Cette réaction est exactement l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau [28].

II.1.1. Composition d'une pile à combustible

L'élément de base principal du cœur de la pile est la cellule élémentaire. Celle-ci est constituée d'un empilement regroupant les électrodes (anode et cathode), l'électrolyte (membrane), les couches de diffusion et les plaques bipolaires [29]. La figure II.1 illustre ces différents composants de la cellule :

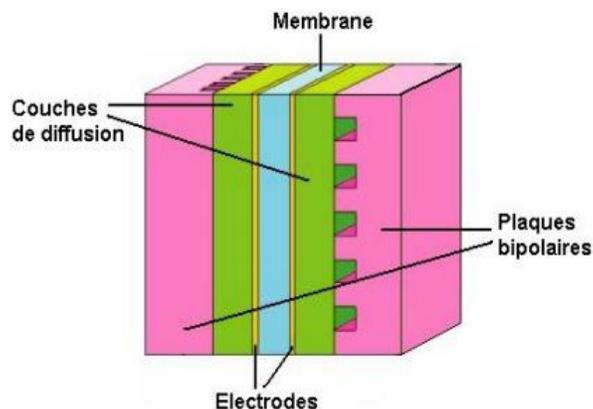


Figure II.1 : Assemblage d'une cellule élémentaire.

II.1.1.a. Les plaques bipolaires : Les plaques bipolaires comportent des canaux de distribution qui fournissent le combustible sur l'une des surfaces et le comburant sur l'autre surface. Elles ont plusieurs fonctions [30,31] :

- La collecte des électrons libérés au niveau des électrodes afin d'assurer la conduction du courant électrique.
- La séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- L'évacuation de l'eau produite, de la chaleur et des excès de gaz.
- La tenue mécanique de la cellule.

Les plaques doivent avoir un bon niveau de conductivité, une bonne inertie chimique notamment par rapport à l'eau et aux acides ainsi qu'une perméabilité très faible à l'hydrogène. Elles doivent également être très résistantes à la corrosion et être légères afin que les empilements nécessaires pour réaliser une PAC ne soient pas trop lourds.

Elles contribuent au refroidissement par des technologies différentes soit par circulation d'un fluide caloporteur dans leurs canaux de distribution, soit par utilisation d'un ventilateur : dans ce cas, les plaques bipolaires sont équipées par des ailettes afin d'assurer l'échange de chaleur par convection.

Pour les piles PEM, les plaques les plus utilisées sont réalisées en graphite et les gaz sont acheminés par des canaux usinés dans ces plaques. Les différentes structures géométriques existantes sont données dans la figure II.2 : structure points en carré II.2(a), structure en serpentins II.2(b), structure à canaux stratifiés II.2(c) et structure en cascade II.2(d).

La géométrie habituellement adaptée dans les piles PEM est une mise en parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque (figure II.2(b)). Le nombre de canaux et leurs dimensions conditionnent fortement le transport des gaz et de l'eau dans la cellule.

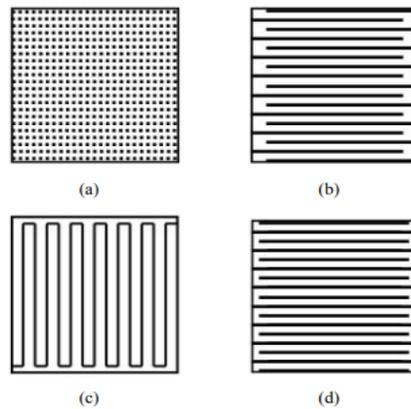


Figure II.2 : Différentes structures géométriques de canaux.

II.1.1.b. Les couches de diffusion

Les couches de diffusion ont pour rôle :

- D'assurer l'approvisionnement de la couche active de l'électrode (couche de réaction) en gaz réactif généralement hydraté.
- D'effectuer la conduction électrique entre la couche active et les plaques bipolaires.
- D'évacuer l'eau produite du côté cathode afin d'éviter une accumulation d'eau liquide qui augmente la résistance au transport des gaz et limite ainsi leur diffusion.

II.1.1.c. Les électrodes (anode et cathode)

Les électrodes sont le siège des réactions chimiques d'oxydoréduction qui mettent en jeu à la fois l'oxygène, les protons en solution (H^+) et le platine (catalyseur solide). Elles créent ainsi une zone de triple contact au niveau du site réactionnel. Les électrodes ont une triple fonction [32] :

- Bonne conductivité électrique.
- Importante surface de contact avec l'électrolyte.
- Stabilité chimique et mécanique.

Le catalyseur le plus utilisé pour les électrodes est le platine pur ou allié à un élément de transition (Chrome, Manganèse, Nickel, Cobalt, Fer). En effet, le platine est le seul métal qui possède l'activité électro-catalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène. De plus, il résiste durablement à la corrosion dans un tel environnement chimique très acide. Afin de favoriser la création de la zone du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites des réactions. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.
- Être imprégnées d'une pâte constituée de catalyseur contenant du carbone platiné sur la face en contact avec l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée de pâte constitue la zone active et la partie non imprégnée constitue la zone diffusionnelle.
- Être de bons conducteurs électroniques pour assurer la collecte des électrons et leur conduction vers les plaques bipolaires.
- Être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

II.1.1.d. L'électrolyte

L'électrolyte (cœur de la cellule) est une membrane conductrice protonique. Il est pris entre deux électrodes intégrées entre les couches de diffusion. L'ensemble de tous ces éléments est assemblé entre deux plaques bipolaires.

Son rôle principal est de permettre le transfert des protons H^+ de l'anode vers la cathode tout en évitant le passage des électrons [33].

L'électrolyte sert aussi de séparateur entre les deux demi réactions chimiques d'oxydo-réduction [34].

II.1.2. Principe de fonctionnement

La pile à combustible est un générateur fonctionnant grâce à l'oxydation de l'hydrogène sur une électrode associée à la réduction de l'oxygène sur l'autre électrode. La pile à combustible elle besoin seulement à l'hydrogène et l'oxygène pour son fonctionnement [35].

L'utilisation de l'hydrogène pur comme combustible conduit théoriquement à une pile non polluante puisque le seul produit généré par la pile est alors de l'eau. Une cellule élémentaire de pile à combustible se compose de 3 éléments [36 ,37] deux électrodes et un électrolyte.

Les deux électrodes sont placées de part et d'autre de l'électrolyte. Le combustible (hydrogène, voire méthanol) arrive à l'anode et la cathode est alimentée en oxygène (oxygène provenant de l'air, enrichi ou non en oxygène) (Figure.II.3). Si l'on considère une pile hydrogène-oxygène, il y a oxydation anodique de l'hydrogène, en présence de catalyseur (le plus souvent à base de platine), selon les équations :

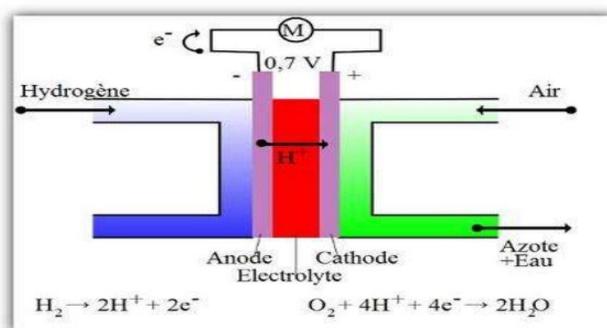
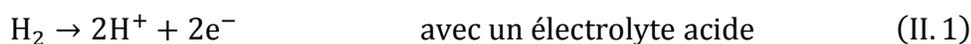
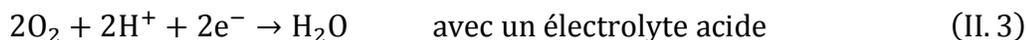


Figure. II.3 : Schéma élémentaire d'une PAC.

L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons qui circulent dans le circuit électrique reliant l'anode à la cathode. A la cathode a lieu la réduction de l'oxygène, demandant une activation catalytique plus forte que l'hydrogène mais relativement aisée avec les catalyseurs appropriés :



Le bilan de la réaction est alors :



Cette réaction est exothermique. A 298 K, l'enthalpie libre de la réaction $\Delta G^\circ R$ est négative et égale à -237 kJ.mol^{-1} et -229 kJ.mol^{-1} respectivement pour de l'eau sous forme liquide et sous forme gazeuse. L'électrolyte permet de relier les deux « demi-cellules ». Il y a apparition d'une différence de potentiel E_0 définie comme la différence de potentiels d'équilibre entre l'anode et la cathode et aussi appelée force électromotrice de la pile :

$$E_0 = E_a - E_c \quad (II.6)$$

Avec : E_a et E_c les potentiels à l'anode et à la cathode.

Son expression est donnée par l'équation suivante [34] :

$$E_0 = -\frac{\Delta G_R}{V_e F} \quad (II.7)$$

ΔG_R : Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol).

V_e : le potentiel aux bornes d'une électrode (V).

F : Constante de Faraday (C).

II.2. Bref historique

Le principe de la pile à combustible fut découvert en 1802 par l'anglais Sir Henri David, qui démontra d'une manière conceptuelle la possibilité de générer l'électricité à partir de l'électrolyse inverse de l'eau. C'est en 1839 que William GROVE décrit la

première pile à combustible. Elle fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Dès 1855 de nouveaux concepts, à haute température, utilisant des électrolytes fondus, sont mis au point. Les résultats sont modestes et en 1939, le bilan du premier siècle de recherche est plutôt pessimiste, malgré les potentialités indéniables de la filière hydrogène.

Après 1945, trois groupes de recherche (aux Etats Unis, en Allemagne et en URSS) reprennent les études sur les principaux types de générateur, en apportant les améliorations technologiques nécessaires à un développement “ industriel ”.

La pile à combustible a trouvé un regain d'intérêt au début des années 1960, lorsque la NASA (Nation Aéronautique and Space Administration) chercha une solution énergétique plus satisfaisante que les batteries, l'énergie solaire et l'énergie nucléaire. Cette recherche a mené la technologie de pile à combustible à un développement de la première membrane échangeuse de protons.

Les piles servaient de générateur pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electric) et Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney). Ayant prouvé leur efficacité, les piles sont toujours employées dans les navettes américaines.

L'un des moments clefs du développement des recherches sur les piles à combustible est le premier choc pétrolier de 1973. Pour la première fois apparaît la nécessité d'être indépendant sur le plan énergétique. Ceci accélère les recherches tant aux Etats-Unis qu'en Europe et au Japon. Les recherches menées pendant cette période seront essentiellement fondamentales et viseront à développer et améliorer les différents composants de la pile. En 1970, Du Pont met au point la membrane Nafion, qui sert d'électrolyte aux piles de type PEMFC.

Les choix des années 1980, malgré quelques réussites, les piles restent à cette époque coûteuse, de faible durée de vie, avec un volume et un poids trop importants pour être insérées dans un véhicule. Pour ces raisons, les travaux ralentissent ; en France : seule une veille technologique ainsi que des travaux universitaires sont maintenus. En revanche, les Etats Unis, le Japon et l'Allemagne ont poursuivi leurs recherches. Les

PEMFC ont connu un développement accentué après 1987 avec la création de la firme canadienne Ballard.

C'est réellement au début des années 1990 que les piles connaissent un regain d'intérêt. Cela est dû à plusieurs facteurs déterminants. L'aggravation des problèmes environnementaux liés à l'effet de serre, les progrès technologiques et les premiers prototypes (véhicules, installations stationnaires) sont développés. Les PEMFC qui peuvent être utilisées dans des applications stationnaires, portables et mobiles bénéficient ainsi d'une certaine synergie [48].

II.3. Classification d'une pile à combustible

Les piles à combustible peuvent être classées selon plusieurs critères :

- L'état liquide ou solide de l'électrolyte.
- Le pH de l'électrolyte qui permet de distinguer les piles acides et les piles alcalines, pour lesquelles les ions mobiles sont respectivement des cations et des anions.
- La température de fonctionnement qui fait distinguer les piles basse température et les piles haute température.
- La nature du combustible.

II.4. Les différents types de pile à combustible

En règle générale, les piles à combustible sont classifiées selon le type d'électrolyte utilisé, à l'exception des piles de type DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui n'est autre qu'une pile PEM utilisant du méthanol comme carburant qui est directement envoyé à l'anode.

La deuxième caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement. On distingue six types les plus utilisés au stade de recherche et développement ou au stade de l'industrialisation qui sont :

- Les piles à membranes polymère échangeuse de protons (**PEMFC** Proton Exchange Membranes Fuel Cell)
- Les piles au méthanol direct (**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell)
- Les piles à acide phosphorique (**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell)

- Les piles alcalines (**AFC** Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à oxydes solides (**SOFC** Solid Oxide Fuel Cell)
- Les piles à carbonates fondus (**MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell)

La Figure II.4 : donne la classification des différentes piles à combustible selon leur puissance électrique, leur rendement et leurs applications.

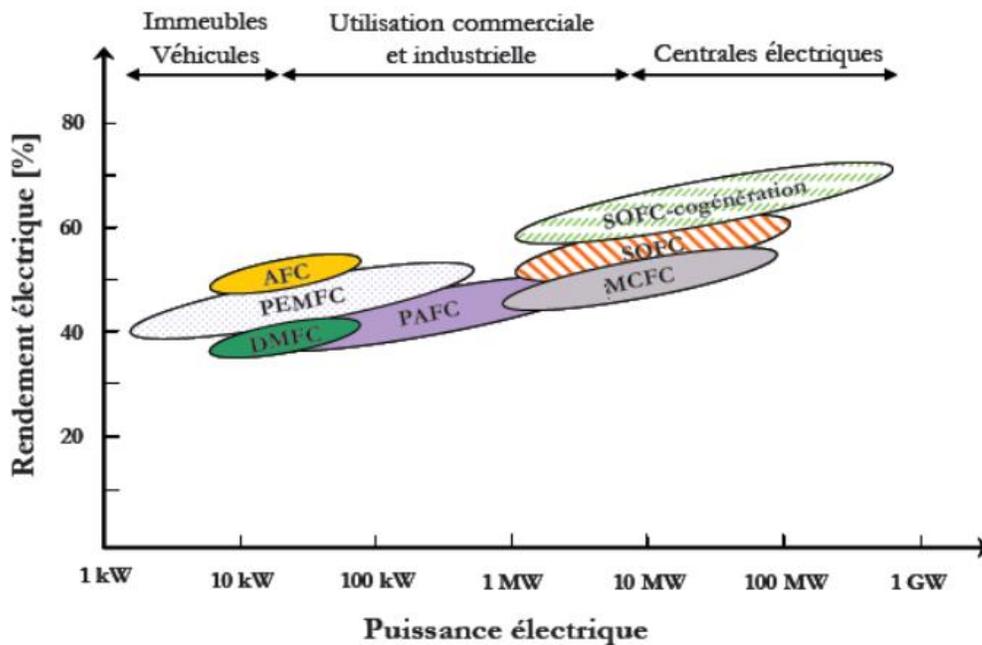


Figure II.4 : Classification des piles à combustibles selon la puissance et le rendement électrique

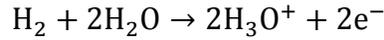
II.4.1. Les piles à combustible à Basse Température : On distingue quatre types qui sont : PEMFC, DMFC, PAFC et AFC

II.4.1.1. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC)

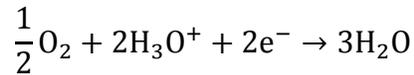
C'est la technologie la plus prisée surtout après l'avènement des membranes Nafion au début des années 1980. Elle fonctionne à des températures basses (80°C) de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane. Cette dernière permet le passage des protons H^+ , un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes, cependant, le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur. Quant aux plaques bipolaires, elles peuvent être conçues de trois manières différentes à savoir en

composite, en métal ou en graphite. La PEMFC présente une densité de puissance élevée, un poids léger et un volume faible. Pour fonctionner, cette technologie nécessite seulement de l'hydrogène et de l'oxygène provenant de l'air [38,39]. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

À l'anode :



À la cathode :



La réaction globale est :

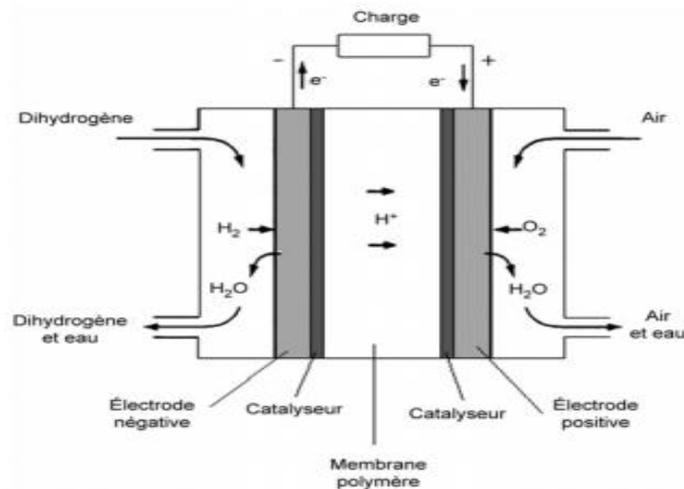
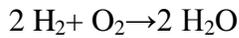


Figure II.5 : Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons [40].

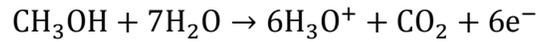
II.4.1.2. Pile à méthanol direct (DMFC)

C'est une pile qui utilise du méthanol et l'eau comme combustible directement sur l'anode. Elle utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions qui se présente sous forme de membrane.

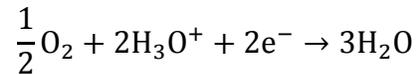
Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les plaques bipolaires sont,

quant à elles, faites de graphite, de métal ou de composite [41,42]. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

À l'anode:



À la cathode :



La réaction globale est :

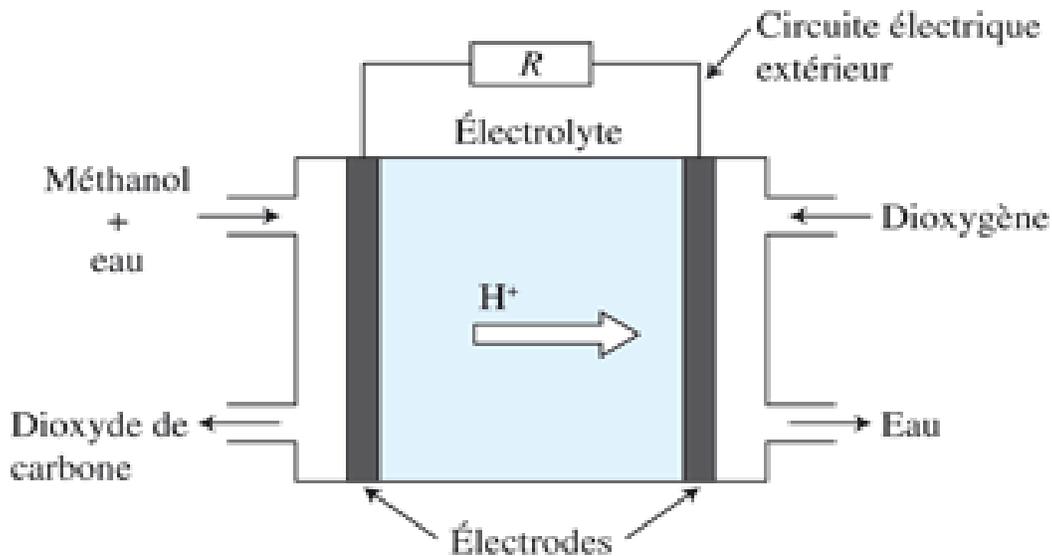
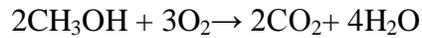


Figure II.6 : Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe de méthanol.

II.4.1.3. Pile à acide phosphorique (PAFC)

C'est une pile généralement réservée aux applications stationnaires, d'où un développement et une commercialisation plus importants comparés aux autres technologies de piles. Il existe déjà des centrales électriques installées dans le monde et qui fournissent des puissances entre 5 et 20 MW [43].

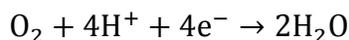
L'électrolyte est de l'acide phosphorique sous forme liquide. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de Si C. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone. Le catalyseur est à base de platine. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat dans lequel l'électrolyte est stocké.

Les réactions sont les mêmes que pour la pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

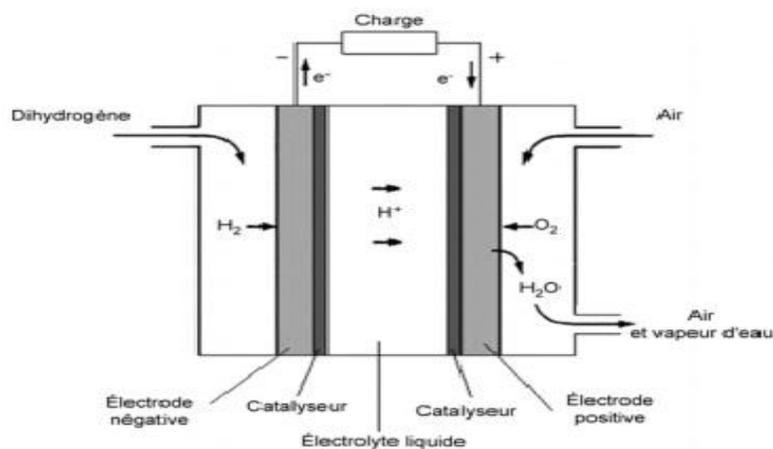
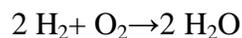
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction :



Hydrants traversent l'électrolyte et à l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



La réaction globale est :



FigureII.7 : Schéma de principe d'une pile à combustible à acide phosphorique [40].

II.4.1.4. Pile alcaline (AFC)

Les piles alcalines sont les piles à combustible développées au début des années 1960 pour alimenter la navette spatiale Apollo. Elle utilise un électrolyte liquide, en général de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui a l'avantage d'accélérer la réduction de l'oxygène.

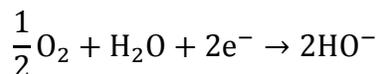
L'oxygène pur. En effet, lors de l'utilisation d'air ou d'hydrogène réformé, le dioxyde de carbone contenu dans ces derniers réagit avec l'électrolyte KOH et forme du carbonate de potassium, ce qui réduit la mobilité des ions. Cette pile a l'avantage d'utiliser une grande variété de catalyseurs et présente le meilleur rendement de toutes les piles à combustible.

Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

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



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



La réaction globale est encore :

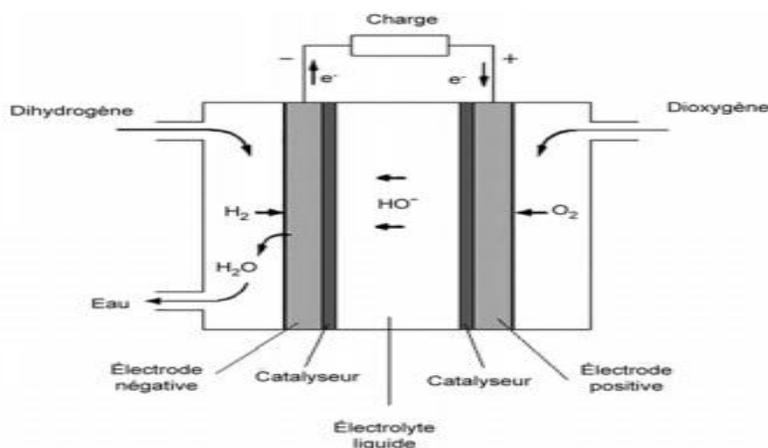
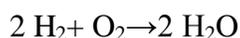


Figure II.8 : Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline [44].

II.4.2. Piles à combustible à haute température : On distingue deux types qui sont : MCFC et SOFC

II.4.2.1. Pile à carbonate fondu (MCFC)

Elles sont des piles de seconde génération, car sont apparues bien après les piles fonctionnant à basses températures. Ces piles fonctionnent à des températures élevées (600°C à 700°C) ce qui améliore la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs. Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements électriques supérieurs à 50%. De plus, elles peuvent utiliser une large gamme de carburant, grâce au reformage interne et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO₂ comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

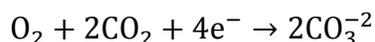
L'électrolyte est constitué d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenu par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO₂). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel. Le choix des matériaux est important, en raison de la température de fonctionnement élevée et de la nature hautement corrosive de l'électrolyte [45].

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes :

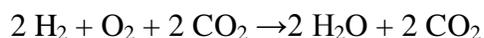
A l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium, on a la réaction :



Et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a :



La réaction globale est :



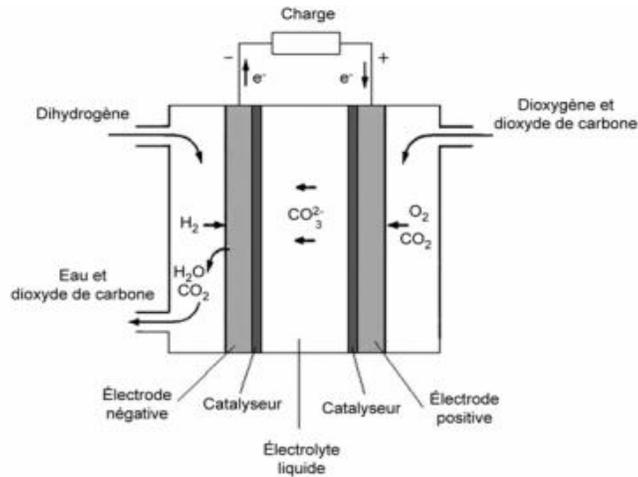


Figure II.9 : Schéma de principe d'une pile à combustible à carbonate fondu [40].

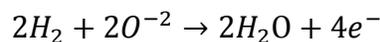
II.4.2.2. Pile à oxyde solide (SOFC)

La caractéristique principale de cette pile est qu'elle fonctionne à haute température qui est de l'ordre de 650°C à 1000°C. Pour cela, c'est une pile généralement exploitée en cogénération et destinée à la production d'électricité décentralisée pour des gammes de puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW. L'utilisation directe d'hydrocarbures facilement reformés, en se passant de catalyseur à base de métaux nobles, est la conséquence du fonctionnement à hautes températures.

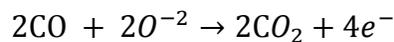
L'électrolyte est solide, habituellement du Zirconium (Zr_2) dopé avec de l'ytterbium (Y^{3+}), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O^{2-}). Contrairement aux autres technologies, la pile à oxyde solide peut être de forme tubulaires ou planaires [46,47].

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

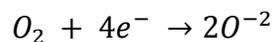
A l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction :



Où:



Et à la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction :



La réaction globale est :

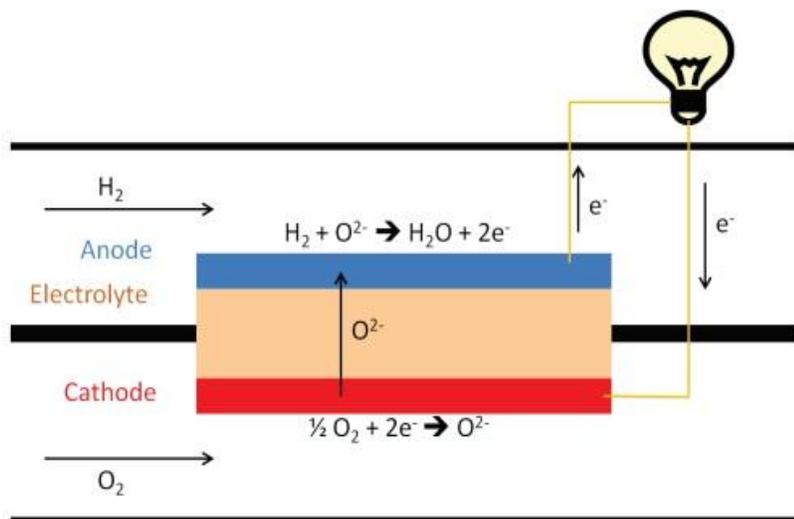


Figure II.10 : Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC [28].

TAB. II.1. Différentes technologies de piles à combustibles [43].

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Électrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide phosphorique	Mélange de Li ₂ CO ₃ et de KCO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂	Oxyde de zircon stabilisé ZrO ₂ et yttrium Y ₂ O ₃
Type de charge transférée	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Température de fonctionnement (en °C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1 000
Combustible	H ₂	H ₂	Méthanol	H ₂	H ₂ produit à partir d'hydrocarbures	H ₂ et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O ₂	Air	Air	Air	Air	Air

II.4.3. Autre type

Il y a trois autre pile combustibles nouvelle : DEMFC ; DHFC ; DBFC.

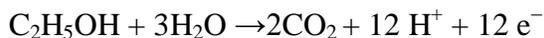
II.4.3.1. PAC à utilisation directe d'éthanol (DEFC pour Direct Ethanol Fuel Cell)

Les piles à combustible directes à éthanol ou **DEFC** (d'après l'acronyme de la dénomination anglaise *Direct-ethanol fuel cells*) sont une sous-catégorie de piles à combustible à membrane d'échange de protons dans lesquelles le combustible, l'éthanol (C₂H₅OH), n'est pas reformé mais est fourni directement à la pile à combustible[48].

Les recherches sur les piles à combustible à utilisation directe d'éthanol sont très récentes : elles ne datent que des années 2000. Elles sont la conséquence des réflexions sur l'épuisement progressif des sources d'énergie fossile [40].

L'éthanol est utilisé directement comme combustible. L'électrolyte est une membrane similaire à celle de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (figureII.11). Des recherches s'intéressent également à l'emploi d'une membrane à échange d'anions. Les électrodes sont formées de fines particules de carbone. Les études menées actuellement cherchent surtout à élaborer des catalyseurs adaptés [40].

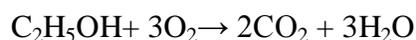
À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, l'éthanol (C₂H₅OH) liquide dissous dans l'eau est oxydé en dioxyde de carbone gazeux :



Les hydrants traversent l'électrolyte et à l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène gazeux est réduit en eau :



La réaction globale est :



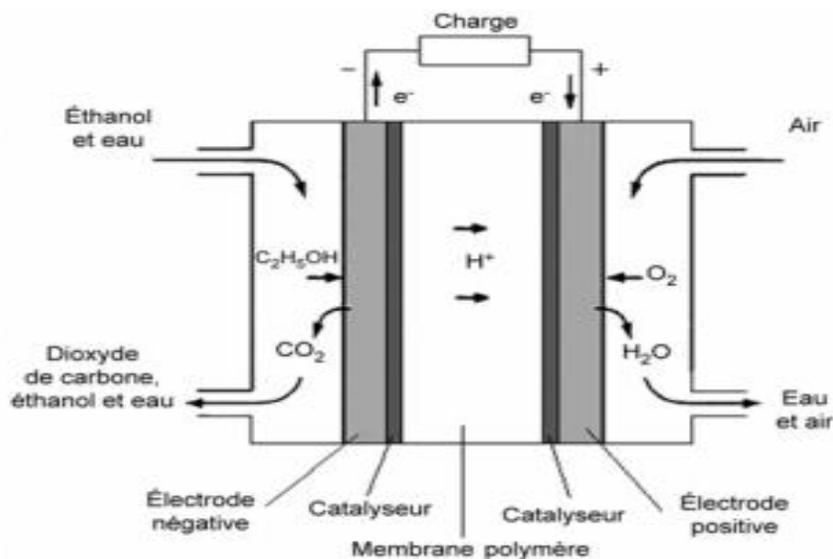


Figure II.11 : Schéma de principe d'une pile à combustible à l'éthanol [40].

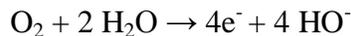
II.4.3.2.PAC à utilisation directe d'hydrazine (DHFC pour Direct Hydrazine Fuel Cell).

Dans les années 1960, plusieurs sociétés ont fait des essais sur des piles à combustible utilisant l'hydrazine comme combustible. Les problèmes de sécurité et de coût ont mis en sommeil cette technologie, sans toutefois conduire à son abandon. En 2007, un constructeur automobile japonais a développé une pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine destinée à être utilisée dans les voitures.

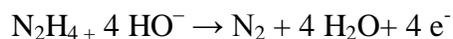
Carburant historique des fusées, l'hydrazine fait l'objet d'études en vue de son emploi dans les piles à combustible.

L'hydrazine est utilisée directement comme combustible. Une membrane conductrice d'anions constitue l'électrolyte. Les électrodes sont en carbone. Le catalyseur est du nickel pour l'électrode négative et du cobalt pour l'électrode positive [40].

À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



Les ions hydroxyde traversent l'électrolyte et à l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, l'hydrazine est oxydée selon la demi-réaction :



La réaction globale est :

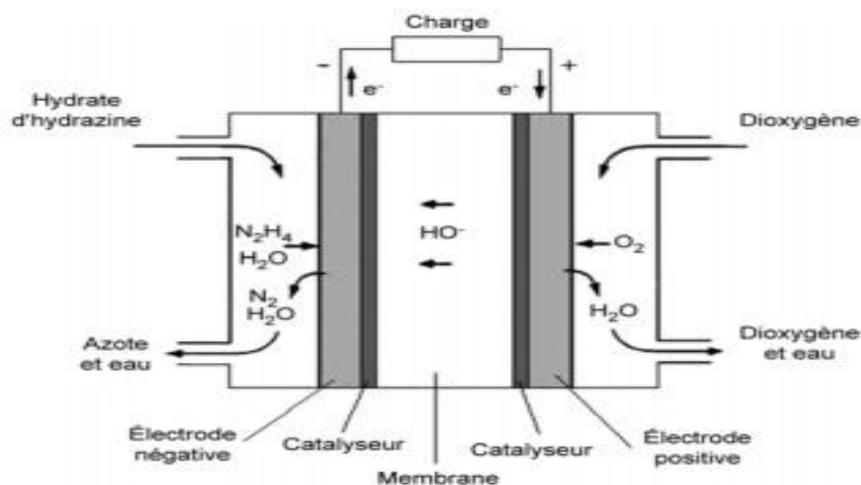
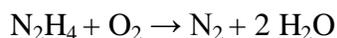


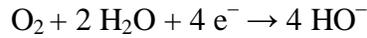
Figure II.12 : Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe d'hydrazine [40].

II.4.3.3.PAC à utilisation directe de Bor hydrure (DBFC)

Les premières études sur la pile à combustible à Bor hydrure direct datent des années 1960, où déjà il était démontré le potentiel du Bor hydrure comme combustible direct d'une pile. Cependant, il semble que pendant près de 40 ans, très peu ou pas de recherches aient été menées étant donné l'absence de publications dans la littérature scientifique. Toutefois, depuis la fin des années 1990, les recherches reprennent.

Le tétra hydro borate de sodium, appelé aussi Bor hydrure de sodium (NaBH_4) est utilisé directement comme combustible sous forme d'une solution alcaline contenant des ions tétra hydro borate, appelés aussi ions Bor hydrure(BH_4^-). Les électrodes sont en platine, en nickel ou en or. Une membrane conductrice d'anions constitue électrolyte [40].

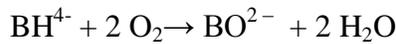
À l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



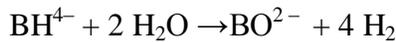
Les ions hydroxyde traversent l'électrolyte et à l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, l'ion tétra hydro borate est oxydé en ion méta borate selon la demi-réaction :



La réaction globale correspond à l'équation :



À l'électrode négative, l'oxydation de l'ion tétra-hydro borate est en compétition avec son hydrolyse :



Cette réaction parasite n'est pas favorisée par le caractère basique de la solution, mais elle reste néanmoins gênante. Le catalyseur doit être choisi pour éviter l'hydrolyse.

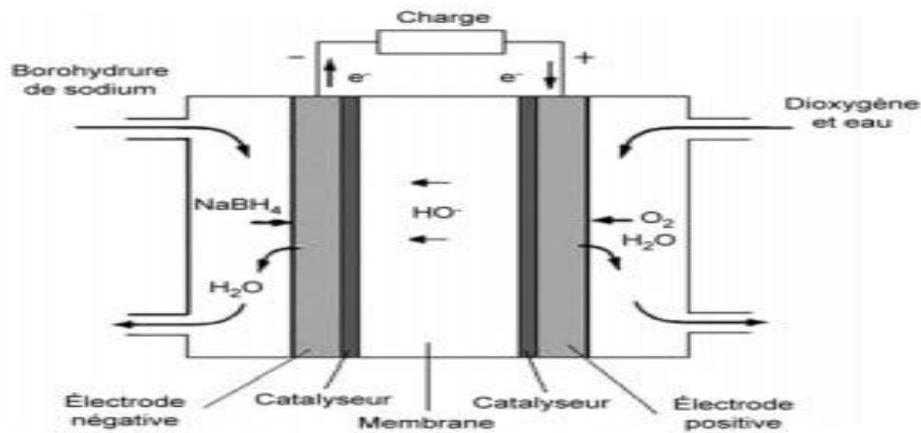


Figure II.13 : Schéma de principe d'une pile à combustible à utilisation directe de Borohydrure.

Dans le tableaux suivante une petite résumé sur les différents types de la pile à combustible :

Chapitre II..... La pile à combustible

Type	AFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC	DMFC	DEFC	DHFC	DBFC
Température de fonctionnement (en °C)	<100	600-800	160 -220	60-100	700-1000	60-100	-	-	-
Électrolyte	Solution KOH	Sel de Carbonate fondu liquide	Acide phosphorique liquide	Membrane en Polymère solide	Céramique Solide	Membrane en polymère solide	Une membrane similaire	Membrane conductrice d'anions	Membrane conductrice d'anions
Combustible	Hydrogène	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	H2 (pur ou reformé)	H2 (pur ou reformé)	Hydrogène, Gaz naturel,....	Méthanol	Ethanol	L'hydrazine	Borohydrure de sodium
Gamme de puissance	1W à 100KW	500 KW à 10 MW	200 KW à 100 MW	1W à 10MW	1 KW à 100 MW	1W à Plusieurs KW	-	-	-
Rendement Electrique	55-60%	50-60%	35-45% +75% en cogénération	30-45%	50-55% 70% en cogénération	30 – 45%	-	-	-
Avantages	*Matériaux bon marché *Tolère CO	*Excellent rendement *Tolère le CO *Supporte le gaz naturel *Pas de matériaux précieux	*Relativement tolérante au CO	*Technologie de fabrication simple *Temps de démarrage rapide	*Excellent rendement. *Reformage interne. *Fabrication potentiellement simple.	* stockage faciles *démarrage est très court * fonctionne à basse température	*L'éthanol être produit à partir la biomasse * n'est pas toxique. *stockage facile	*l'hydrazine capable de produire plus d'énergie que le dihydrogène	*L'énergie volumique et l'énergie massique sont plus élevées
Applications	*Spatial, *Défense, *Equipements portables	*Stationnaire *Cogénération	*Stationnaire *transports	*Véhicules *Sous-marins *Espace *Générateurs stationnaires *Applications portables	*Stationnaire, *cogénération	*Transport, *Equipements portable.	*Les applications portables.	*Dans le domaine automobile.	*L'alimentation des appareils électroniques portables.

Tableaux II.2. Caractéristiques des différents types des piles à combustible.

II .5. Avantages de pile à combustible en générale

Les raisons pour lesquelles les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur pour la production d'électricité stationnaire et embarquée, sont :

- Un bon rendement électrique, même à charge partielle ;
- Une faible émission de polluants (en fonction du combustible utilisé)
- Une architecture modulaire et compacte ;
- De faibles émissions sonores ;
- L'absence de pièce mobile.

II.6. Inconvénients de pile à combustible en générale

Les inconvénients associés aux piles à combustible sont liés à leur manque de développement:

- Coût trop élevé de production et de maintenance ;
- Durée de vie trop faible ;
- Gestion thermique délicate ;
- Disponibilité insuffisante de l'hydrogène.

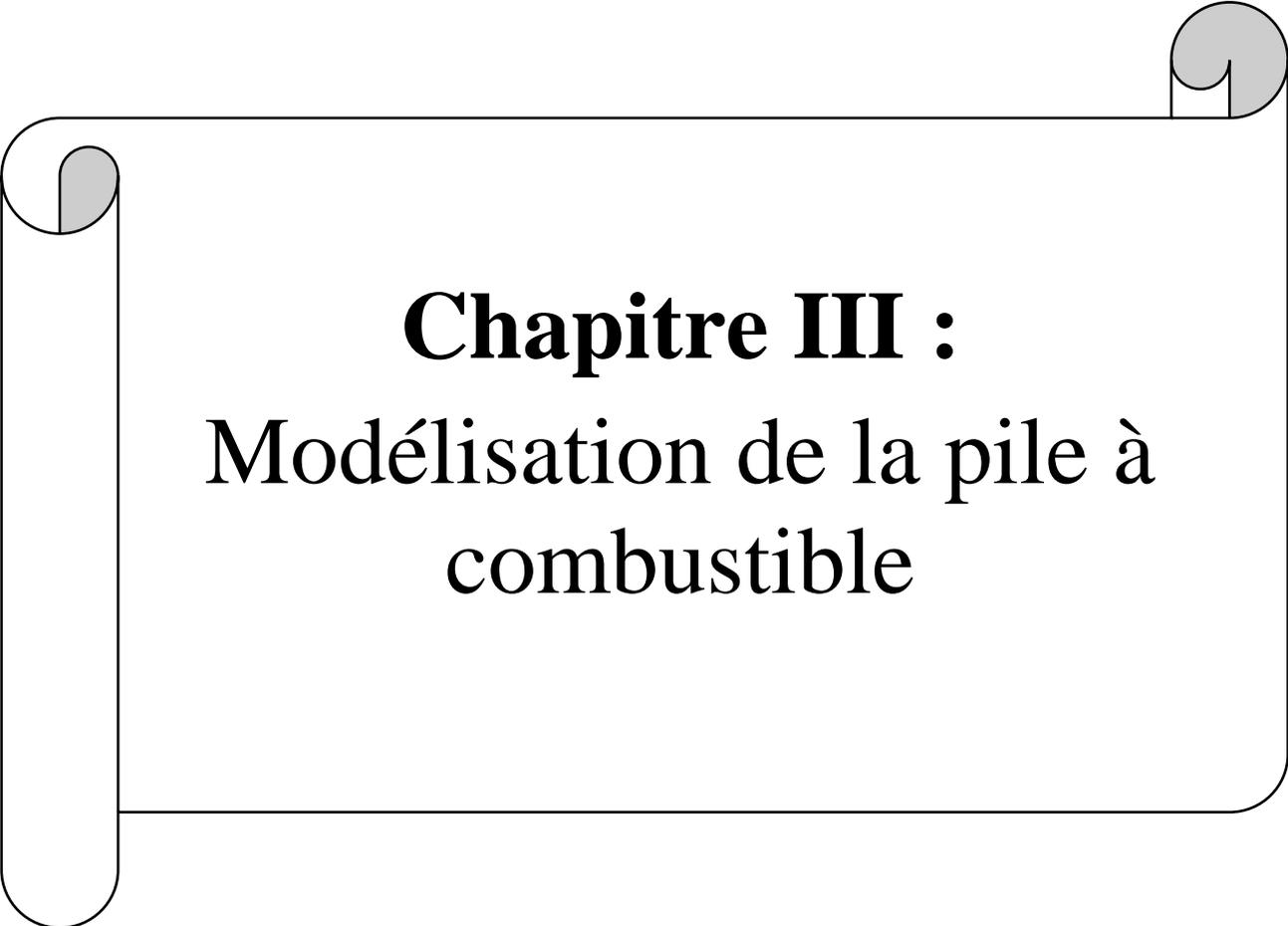
Conclusion

Depuis leur invention, les piles à combustible n'ont pas encore atteint une maturité suffisante quant à leur développement, leur application et leur commercialisation comparées à leurs principaux concurrents que sont les moteurs thermiques pour le transport, les chaudières ou les turbines à gaz pour le stationnaire ou encore les batteries pour les applications portables, dans ces derniers années les PAC ont un réel intérêt technologique, elles sont des technologies prometteuses pour le future énergétique et environnementale, notamment l'utilisation d'hydrogène comme combustible et l'eau comme produit échappé .

- La PAC de type PEMFC : elle offre une densité énergétique élevée et un temps de démarrage et de réaction très rapides et une basse température de fonctionnement pour cela c'est la plus utilisée.

- La PAC de type DMFC : elle est comparable à la pile PEMFC tout en offrant un combustible liquide plus facile à utiliser. Elle souffre des mêmes limitations avec en plus un faible rendement.
- La PAC de type PAFC : elle offre un faible coût de l'électrolyse. Par contre, ce même électrolyse est corrosif.
- La PAC de type AFC : elle utilise un électrolyte et des catalyseurs à bas coût. Elle Nécessite par contre un système complexe pour la gestion de l'électrolyse.
- La PAC de type MCFC : le bas coût des catalyseurs, la possibilité de permettre cogénération sont des facteurs positifs. L'électrolyte est corrosif et demande un long temps de démarrage.
- La PAC de type SOFC : elle offre les mêmes avantages de la pile MCFC mais elle souffre aussi des limitations à laquelle s'ajoute le coût des composants devant résister aux très hautes températures.

Pour les piles de type DEFC, DBFC, DHFC : sont encore au stade de développement.



Chapitre III :

Modélisation de la pile à combustible

Chapitre III : Modélisation de la pile à combustible

Introduction

La pile à combustible apparaît comme l'un des moyens de production d'énergie pour le futur, appropriée aux énergies renouvelables, parce qu'elle ne produit pas de polluants lorsqu'elle est alimentée par de l'hydrogène pur. Le processus peut être décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En fait, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur.

La filière hydrogène, est un moyen intéressant de valoriser l'énergie chimique contenue dans divers combustibles, avec un très bon rendement, sous la forme noble d'énergie électrique.

III.1. Modélisation et caractérisation des piles à combustible

L'hydrogène H₂ alimente le côté anode (électrode négative) : ses atomes sont dissociés en électrons et en protons. Les protons traversent la membrane, tandis que les électrons circulent de l'anode vers la cathode (électrode positive) par les électrodes et le circuit électrique extérieur dans lequel une partie de leur énergie potentielle est convertie en travail utile. L'oxygène O₂ (pur ou de l'air) alimente le côté cathode et se combine aux protons qui ont traversé la membrane et aux électrons venant du circuit électrique pour donner de l'eau.

La pile à combustible constitue donc un dispositif de transformation de matière et de conversion d'énergie fortement hétérogène. Le résultat net des réactions simultanées au sein de ce dispositif de conversion électrochimique est une production d'eau accompagnée de production d'électricité à courant continu et de chaleur.

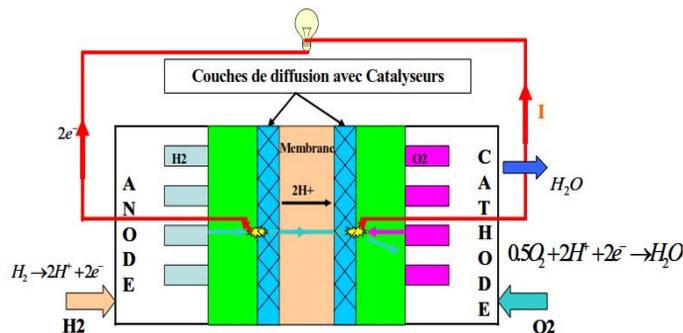


Figure III.1 : Constitution d'une cellule de PAC PEM.

III.2. Grandeurs standard de réaction à 25 °C

Le calcul des grandeurs de réaction est nécessaire pour chiffrer la force électromotrice et le rendement thermodynamique des piles à combustible.

Nous considérons une pile utilisant du dihydrogène comme combustible. Si l'eau est produite à l'état liquide, la réaction globale est caractérisée par l'équation chimique :



Données présentes dans les tables thermodynamiques

Les tables thermodynamiques indiquent les valeurs des enthalpies standard de formation et des entropies molaires standard à 25 °C pour les différentes espèces chimiques. Certaines fournissent également les valeurs des enthalpies libres standard de formation à 25 °C. Nous en avons extrait les données qui nous intéressent (tableau 3.1).

Tableau 3.1. Données thermodynamiques à 25 °C.

Espace chimique	$\Delta_f H^\circ$ (KJ.mol ⁻¹)	S_m° (J.K ⁻¹ .mol)	$\Delta_f G^\circ$ (KJ.mol ⁻¹)
H ₂ O(l)	-285,8	69,9	-237,2
H ₂ O(g)	-241,8	188,8	-228,6
H ₂ (g)	0	130,7	0
O ₂ (g)	0	205,1	0

• **Enthalpies standard de réaction**

L'enthalpie standard de réaction est exprimée en fonction des enthalpies standard de formation en appliquant la loi de Hess.

Considérons d'abord le cas de l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta_r H^\circ = 2H^\circ[\text{H}_2\text{O}](l) - 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2(g)] - \Delta_f H^\circ[\text{O}_2(g)] \tag{III. 1}$$

Ce qui donne numériquement :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-285,8) - 2 \times 0 - 0 = -571,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

• **Entropie standard de réaction**

L'entropie standard de réaction est exprimée en fonction des entropies molaires standard en appliquant la loi de Hess.

Considérons d'abord le cas de l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})] \quad (\text{III. 2})$$

Ce qui donne numériquement :

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 69,9 - 2 \times 130,7 - 205,1 = -326,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Enthalpie libre standard de réaction**

L'enthalpie libre standard de réaction peut être obtenue à partir des résultats précédents en utilisant la formule :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (\text{III. 3})$$

Ce qui donne numériquement dans le cas de l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta_r G^\circ = -571,6 - 298,15 \times (-0,3267) = -474,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tableau 3.2. Les grandeurs standard de réaction à 25 °C.

Grandeurs standard de réaction à 25 °C	$\Delta_r H^\circ \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Les valeurs	-571,6	-326,7	-474,2

III.3. La force électromotrice

C'est La transformation de l'énergie chimique en énergie électrique) à partir de quelques éléments de thermodynamique qui régissent le fonctionnement d'une pile à combustible afin de calculer le potentiel théorique en fonction des pressions des gaz et de la température de la cellule électrochimique.

- **Le potentiel théorique (la formule de Nernst)**

Avec l'équation (III.4), on voit que le potentiel théorique était directement proportionnel à la variation d'enthalpie libre de la réaction électrochimique. Cette variation d'enthalpie libre notée ΔG représente en effet l'énergie chimique susceptible d'être convertie en énergie électrique :

$$E_{\text{th}} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{III. 4})$$

Où :

- E_{th} : est la force électromotrice d'un élément de pile à l'équilibre [V].
- F : est la constante de Faraday [$C.K mol^{-1}$]; ($F = 96487 C/K mol$).
- n : est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire.
- ΔG : est la variation d'enthalpie libre encore appelée variation d'énergie libre de Gibbs [$J.mol^{-1}$].

Avec l'équation (III.5) issue de la seconde loi de la thermodynamique, on voit que l'enthalpie libre dépendait de la variation d'enthalpie (représentative de l'énergie potentielle) et de la variation d'entropie (représentative de l'état d'agitation du système) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (III. 5)$$

Toutes ces grandeurs dépendent de la température et de la pression. Il est possible d'isoler la dépendance par rapport à la pression et de définir ainsi des grandeurs de référence à l'état standard qui impose une pression de 1 bar. Cette équation est connue sous le nom de loi de Nernst :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2}) \quad (III. 6)$$

Avec :

- R : Constante des gaz parfaits [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]($R = 8,3 14 J/K. mol$),
- ΔG° : Variation d'enthalpie libre standard de la réaction à la température T , i.e. définie par rapport à la pression de référence de 1 bar,
- $RT \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2})$: Influence de l'activité des gaz.

On peut donc déduire des équations (III.4) et (III.6) l'expression du potentiel théorique :

$$E_{th} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2}) \quad (III. 7)$$

Les pressions des gaz étant connues, il reste à déterminer le potentiel standard E_0 .

Dans le cas du modèle électrodes dissociées, les potentiels théoriques de chaque électrode sont considérés et peuvent s'écrire comme (III.8) :

$$E_{th\,anode} = \frac{\Delta G_{anode}}{nF} \quad ; \quad E_{th\,cathode} = -\frac{\Delta G_{cathode}}{nF} \quad (III. 8)$$

La différence de signe entre les équations dépend de la nature de la réaction. Un signe positif est adopté s'il s'agit d'une oxydation, un signe négatif est adopté s'il s'agit d'une réduction.

Rappelons qu'il ne s'agit que de la décomposition de la réaction globale en deux demi-réactions. Nous devons retrouver le potentiel théorique global qui s'exprime :

$$E_{th} = E_{th\,cathode} - E_{th\,anode} \quad (III. 9)$$

Les variations d'enthalpies libres dépendent de la pression du gaz à l'électrode considérée et peuvent également s'écrire comme la somme d'une enthalpie libre standard et du terme de Nernst :

$$\Delta G_{cathode} = \Delta G_{cathode}^{\circ} + \frac{RT}{2} \ln(P_{O_2}) \quad (III. 10. a)$$

$$\Delta G_{anode} = \Delta G_{anode}^{\circ} - RT \ln(P_{H_2}) \quad (III. 10. b)$$

On en déduit donc les expressions des potentiels théoriques en fonction des potentiels standards :

$$E_{cathode} = E_{cathode}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(P_{O_2})^{1/2} \quad (III. 11. a)$$

$$E_{anode} = E_{anode}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2}) \quad (III. 11. b)$$

• **Calcul de La tension théorique**

Dans un système électrochimique, la tension d'équilibre ΔE° (dans les conditions normales de température et de pression) est la différence des potentiels à chaque électrode. L'énergie maximale qui peut être fournie par une pile à combustible à température et pression constantes est l'énergie de Gibbs ΔG° (enthalpie libre de réaction). L'équation de Faraday relie cette énergie libre au potentiel de l'électrode (à l'équilibre) :

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} \quad (III. 12)$$

Où n est le nombre d'électrons échangés, et F la constante de Faraday.

Où :

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (III.13)$$

La tension théorique d'une pile à combustible hydrogène-oxygène en circuit ouvert, dans les conditions normales de température et de pression, L'eau formée étant sous forme liquide est donc de [49] :

$$\Delta E_{th}^\circ = -\frac{-474,4 \times 10^3}{4 \times 96485} = 1,229V$$

III.4. Influence de la température

III.4.1. Méthode de calcul théorique

La force électromotrice d'une pile à combustible diminue avec la température.

L'entropie de réaction s'exprime en fonction de l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r S = -\left[\frac{\partial}{\partial T}(\Delta_r G)\right]_p \quad (III.14)$$

Il suffit ensuite d'utiliser la relation qui donne la force électromotrice en fonction de l'enthalpie libre de réaction :

$$E_{th} = -\frac{\Delta_r G}{nF} \quad (III.15)$$

Ce qui conduit à la formule :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S}{nF} \quad (III.16)$$

Si l'étendue des variations de température est un peu plus grande, il faut tenir compte des variations de l'entropie de réaction. En considérant qu'est indépendant de la température, nous avons obtenu :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_{T_0}^\circ - \Delta_r S_{T_0}^\circ (T - T_0) - \Delta_r C_p \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right] \quad (III.17)$$

Nous en déduisons l'expression de la force électromotrice à la température T :

$$E_{T_{th}}^{\circ} = E_{T_0}^{\circ} + \frac{\Delta_r S_{T_0}^{\circ}}{nF} (T - T_0) + \frac{\Delta_r C_p^{\circ}}{nF} \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right] \quad (III. 18)$$

Cette formule permet de calculer la force électromotrice standard à n'importe quelle température T à partir des données thermodynamiques à la température

$$T_0 = 298,15K.$$

L'entropie standard de réaction valant $\Delta_r S_T^{\circ} = -326,7 J.K^{-1}.mol^{-1}$ à 25 °C et la capacité thermique molaire standard de réaction $\Delta_r C_p^{\circ} = 63,2 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Tableau 3.3. Les constants de l'équation (III.18).

Les Constans	$E_{T_0}^{\circ} (V)$	$\Delta_r S_T^{\circ} (J.K^{-1}.mol^{-1})$	$n(mol)$	$F \left(\frac{C}{K}.mol \right)$	$T_0(K)$	$\Delta_r C_p^{\circ} (J.K^{-1}.mol^{-1})$
Les valeurs	1.229	-326,7	4	96485	298,15	63,2

III.4.2. Méthode de calcul empirique

A l'aide de la courbe (figure III.2) précédente, on peut montrer une fonction empirique A partir de la courbe :

$$E_{emp} = f(T) = a + b \times T \quad (III. 19)$$

Avec :

$$E_{emp} = 1.4782 - 0.00083636 * T \quad (III. 20)$$

On applique numériquement les constants sur les réactions (III.18) et (III.20) ; on obtient les résultats de la tension théorique, empirique dans (le tableau 3.4).

A partir des résultats on applique numériquement la relation $f(T) = \frac{E_{th}}{E_{emp}}$; on obtient les résultats dans (le tableau 3.4) suivant :

Tableau 3.4. Variation de la tension théorique par rapport de température d’hydrogène

T(K)	$E_{th}(V)$	$E_{emp}(V)$	$\frac{E_{th}}{E_{emp}}$
298,15	1,229	1,2288	1,0002
303,15	1,225	1,2247	1,0002
308,15	1,220	1,2205	0,9996
313,15	1,216	1,2163	0,9997
318,15	1,212	1,2121	0,9999
323,15	1,208	1,2079	1,0001
328,15	1,204	1,2037	1,0002
333,15	1,200	1,1996	1,0003
338,15	1,195	1,1954	0,9997
343,15	1,191	1,1912	0,9998
348,15	1,187	1,1870	1
353,15	1,183	1,1828	1,0002

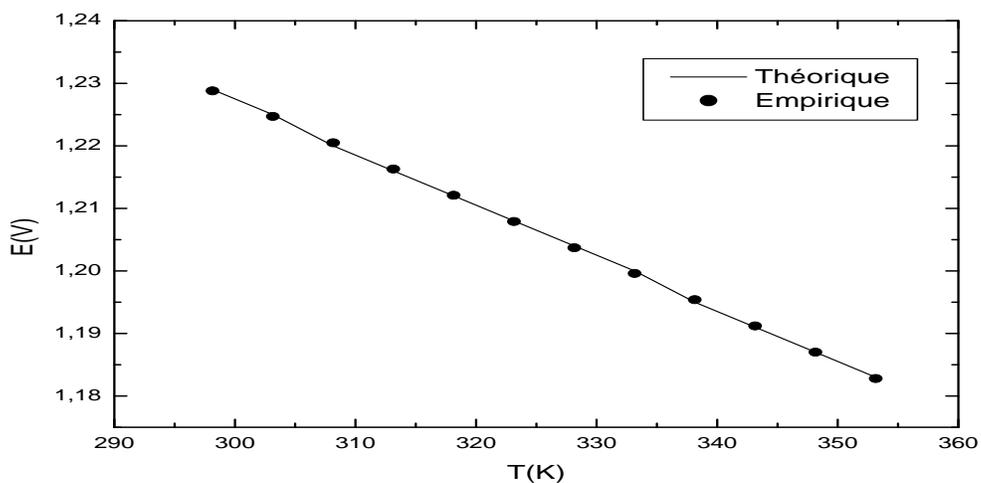


Figure III.2 : Variations des résultats de la tension empirique et théorique en fonction de température d’hydrogène.

L'analyse de cette courbe montre que l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de l'entropie, donc diminution de la tension théorique et empirique (figure III.2 et tableau 3.4).

La courbe suivante montre que la relation $f(T) = \frac{E_{th}}{E_{emp}}$ presque fixé dans une grande intervalle ; elle démontre que les résultats empiriques ont un bon accord avec les résultats théoriques.

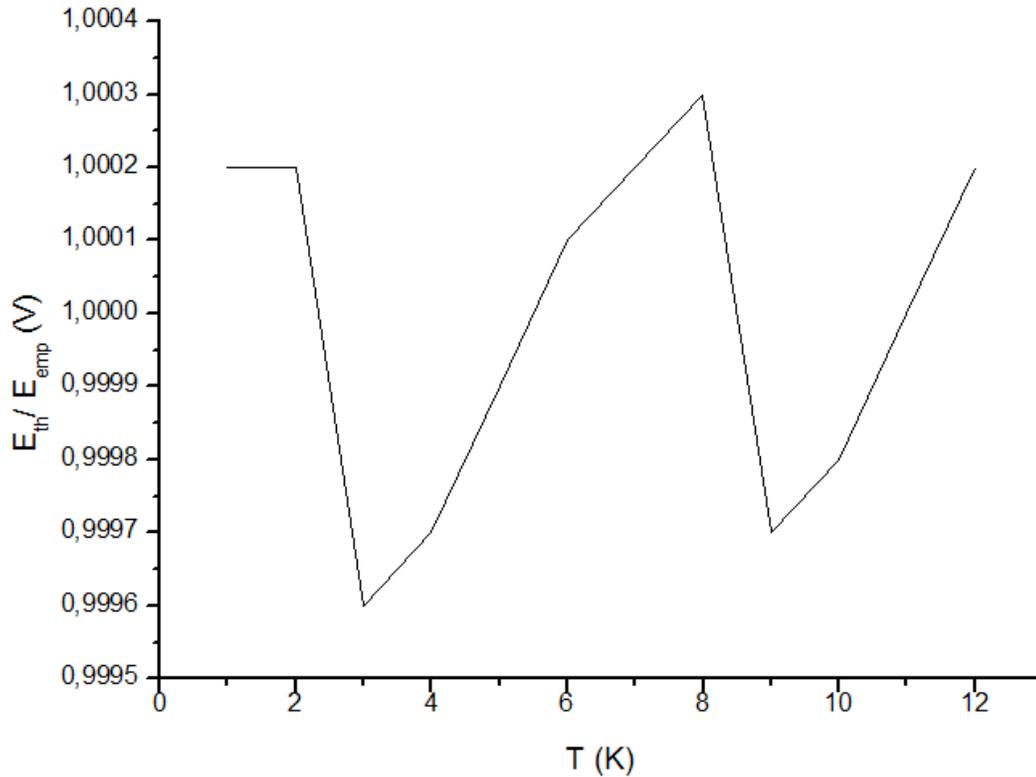


Figure III.3 : Variations des résultats de la tension théorique sur la tension empirique en fonction de température d'hydrogène.

Conclusion

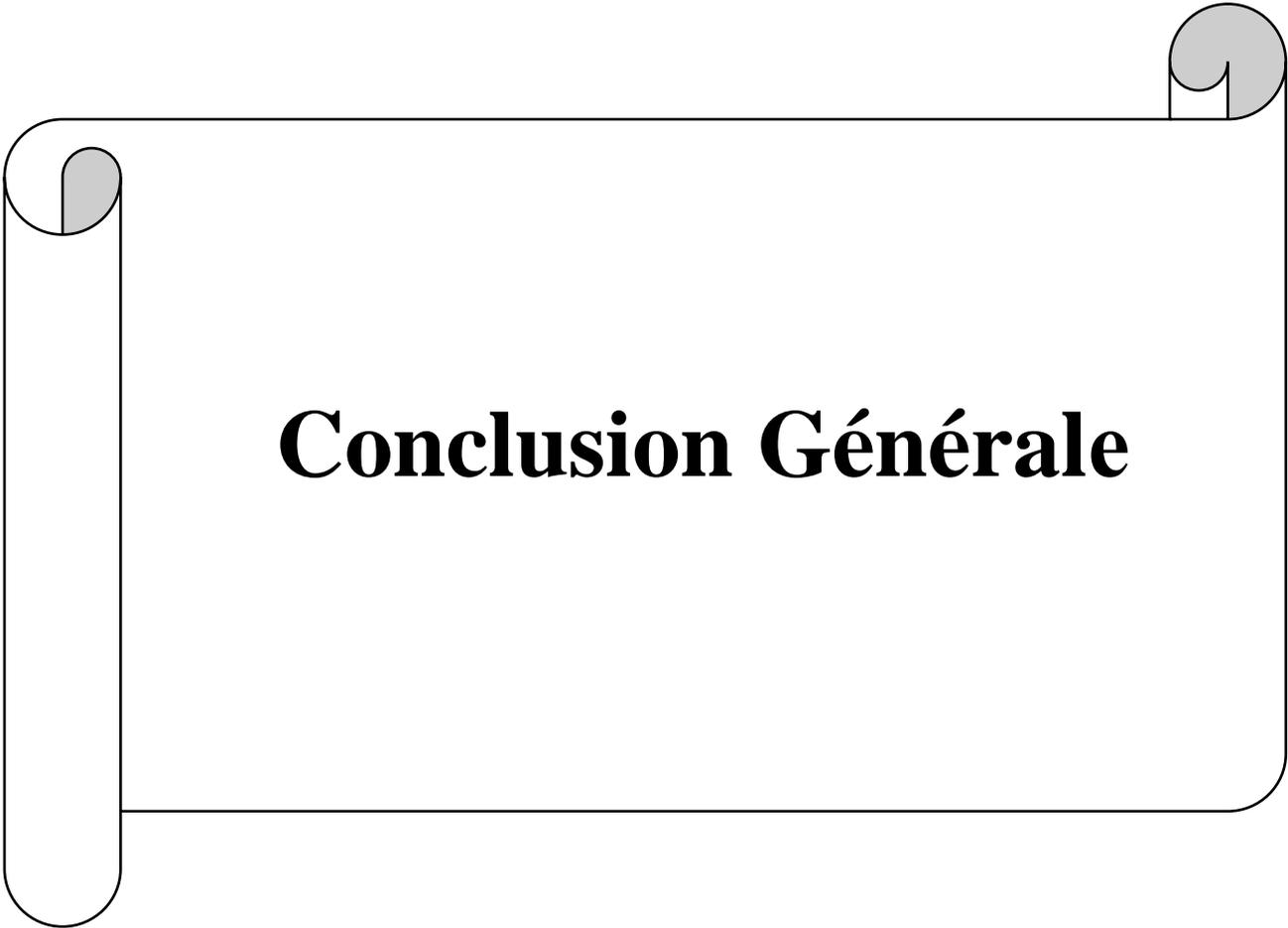
La modélisation représente un outil important dans le développement des PAC. Les lois gouvernant les phénomènes dans un système qui utilise une PAC sont complexe.

L'enthalpie de la PAC se transforme et fournit une énergie maximale qu'est l'énergie de Gibbs ΔG° , et une petite quantité d'entropie $T\Delta S$ se dégage sous forme des pertes de types :

- Les Pertes d'activation : due à la cinétique des réactions ayant lieu à l'interface réactionnelle électrode/membrane.
- Les pertes ohmiques dues à la résistance électrique des différents éléments de la pile.
- Les pertes de concentration : causée par la variation de concentration des réactifs sur l'électrode.

On conclut qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la force électromotrice théorique et empirique de la pile selon l'équation de Nernst dans des conditions de travail normale à l'intervalle de la température (25-80) °C.

Les résultats issus de la modélisation sont comparés avec des résultats de tension théoriques afin de valider le modèle. Cette approche nous permet d'affiner le modèle qui doit alors permettre une généralisation de la modélisation obtenue.



Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté premièrement les problèmes énergétiques dans le monde, l'énergie d'hydrogène est une énergie renouvelable pour le futur, la pile à combustible permet de transformer efficacement cette énergie chimique en énergie électrique.

Tout au long de ce mémoire nous avons présenté des points importants qui ont permis de mieux connaître les modes de production d'hydrogène, on constate que la production à partir des énergies fossiles occupe environ 80 % de la production totale, L'électrolyse de l'eau ne représente actuellement que quelques pour-cent de la totalité de l'hydrogène produit.

Depuis l'invention, les piles à combustible n'ont pas encore atteint une maturité suffisante quant à leur développement, leur application et leur commercialisation comparées à leurs principaux concurrents que sont les moteurs thermiques pour le transport, les chaudières ou les turbines à gaz pour le stationnaire ou encore les batteries pour les applications portables.

Le but de ce travail consiste à l'étude et à la modélisation d'une pile à combustible, qu'est limité à une étude théorique et empirique de la pile qui prend en considération l'effet de la température sur la force électromotrice de la pile. D'après la démonstration de l'équation de Nernst les résultats obtenus empiriquement ont un bon accord avec les résultats théoriques, lorsque la température augmente la tension est diminuée et la petite quantité d'entropie $T\Delta S$ se dégage sous forme des pertes.

Référence

- [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] Mounir SAHLI, « Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible », MEMOIRE DE MAGISTER EN PHYSIQUE UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, Soutenu le : 17/10/2010.
- [8] D. Duprez, A. Miloudi, G. Delahay, R. Maurel (1994) Selective Steam Reforming of Aromatic Hydrocarbons. J Catal, Vol 90, 292-301.

- [9] B. Souhila (2012) Elaboration des systèmes à base de cuivre Application en reaction de conversion du gaz a l'eau et en photo-catalyse, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Alger, P. 3- 6.
- [10] Y. Jamal, M. L. W yszinski (1994) On board generation of hydrogen rich gaseous fuels – A review. Int J Hydrogen Energy, Vol 19, 557-572
- [11] F. Aperture, C. Descorme, D. Duprez (2001) Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming. Top Catal, Vols. 30/31, 487-491
- [12] J. P. Euzen, P.Trambouze (1996) Les grandes installations chimiques-Evolution progressives ou sauts technologiques. L'actualité Chimique, 33-41
- [13] M. Steinberg, H. C. Cheng (1989) Modern and prospective technologies for hydrogène production from fossil fuels. Int J HydrogèneEner, Vol 14, 797–820
- [14] C. Raimbault (1997) L'hydrogène industriel : synthèse, purification. L'actualité Chimique, 17-23
- [15] J. R. Rolstrup-Nielsen (1973) Activity of Nickel catalyst for Steam Reforming of

Hydrocarbons, *J Catal*, Vol 31, 173-179

- [16] D. C. Grenoble (1978) The chemistry and catalysis of the Water/Toluene reaction. *J Catal*, Vol 51, 203-207
- [17] C. N. Suttterleld (1991) *Heterogenous Catalysis in Industrial Practice*. Edition MC Graw-Hill, New York, P. 245-251
- [18] P. Chaiprasert, T. Vitidsant (2009) Promotion of Coconut Shell Gasification by Steam Reforming on Nickel-Dolomite. *J ChemEng*, Vol 26, 545-549
- [19] R. J. Farrauto (2005) Introduction to solid polymer membrane fuel cells for production of hydrogen *apccatal B: Environment*, Vol 56, 3-7
- [20] D. Karima (2011) La réaction de la conversion du gaz a l'eau sur des métaux poreux, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Alger, P. 29-37
- [21] B. Lindström (2003) Development of a methanol reformer for fuel cellvehicles. Thèse de Doctorat, Université Stockholm, P. 30-33
- [22] Rapport du gouvernement du Québec, Bibliothèque Nationale du Québec. Numéro de publication : 2000-4010, ISBN : 2-550-36018-4
- [23] R. M. Navarro, M. C. Ivarez-Gan, M. C. Snchez-Snchez, F. Rosa, J. L. G. Fierro (2005) Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. *ApplCatal B: Environ*, Vol55, 229-41
- [24] M. Prigent, (1997) *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. Vol 52, P. 349
- [25] Meziane Boudellal. La Pile à combustible. Structure, fonctionnement, application
- [26] Pierre Mayé. Générateurs électrochimiques Piles, accumulateurs et piles à combustibles
- [27] Zhiming ZHANG. Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible.30/11/2010.Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ D'ÉVRY-VAL
- [28] Damien REMBELSKI .Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type mono chambre fonctionnant sous mélange air/méthane. 2012. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint Etienne. D'ESSONNE
- [29] K. Kordesch and G. Simader, *Fuels Cells and Their Applications*. New York : Wiley, 1996

- [30] J. Cooper, "Design analysis of pemfc bipolar plates considering stack manufacturing and environment," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 152–169, 2004
- [31] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, "Bipolar plates for pem fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 3, pp. 1297–1302, 2005
- [32] G Hoogers, *Fuels Cell Technology Handbook*. Birkenfeld : CRC Press, 2003.
- [33] R. Saisset, "Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques," Ph. D. dissertation, Thèse Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique Industrielle de l'ENSEEIH, Toulouse, FRANCE, 2004
- [34] Ahmad HADDAD. Modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : Application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique. 25 Juin 2009. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
- [35] YOUCEFI Abdelhak /TELEMÇANI Belkacem. Modélisation d'une pile à combustible de type PEM. 2016 /2017. Mémoire de master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA
- [36] S. Thomas and M. Zalbowitz, *Fuel Cells Green Power*. New Mexico : Los Alamos National Laboratory, 2000
- [37] A. Corbeau. (2000) Les piles à combustible. [Online]. Available : www.annso.freesurf.fr
- [38] H. Oman, « Fuel cells for personal electricity ». *Aerospace and Electronic Systems Magazine, IEEE*, vol. 15, n° 9, septembre 2000, pp.43-45
- [39] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, « piles à combustible ». *Technique de l'Ingénieur*, D 3 340-1/28
- [40] Pierre Mayé. GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES Piles, accumulateurs et piles à combustibles
- [41] K. Rajashekara, « Propulsion system strategies for fuel cell vehicles ». *SAE Technical paper series*
- [42] E. Santi, D. Franzoni, A. Monti, D. Patterson, F. Ponci, N. Barry, « A fuel cell based domestic uninterruptible power supply ». *Applied Power Electronics Conference, APEC'02,2002*, vol. 1, pp. 605-613.
- [43] *Fuel Cell Handbook* EG&G Technical Services, Inc., 6ème édition, novembre 2002

- [44] AZZI Halim. Etude et modélisation d'une pile à combustible. 2015/2016. Mémoire de Magister, Université A.MIRA-BEJAIA.
- [45] A moins de 1000 €/kW, les piles à combustibles stationnaires ont un réel avenir. REE n°2, février 2002, pp. 8-9
- [46] G. K. Andersen, C. Klumpner, S. B. Kjaer, F. Blaabjerg, « A new green power inverter for fuel cell ». Power Electronics Specialists Conference, PESC'02, 2002, vol. 2, pp. 727-733.
- [47] K. W. E. Cheng, D. Sutanto, Y. L. Ho, K. K. Law Exploring, « the power conditioning system for fuel cell ». Power Electronics Specialists Conference, PESC'01, 2001, vol. 4, pp.2197-2202.
- [48] A. A. NGUYEN, « Modélisation Dynamique Du 'Cœur' de la pile à combustible de type PEM », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, juillet 2010.
- [49] G. Fontès, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, septembre 2005.

تلخيص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة ونمذجة بطارية الوقود (PAC) وهو موضوع الساعة، بحيث قمنا بحسابات نظرية وتجريبية للقوة الدافعة الكهربائية لـ (PAC) مع التغيير من قيم درجات حرارة غاز الهيدروجين في المجال (25-80) درجة مئوية. النتائج التجريبية المتحصل عليها في توافق جيد مع النتائج النظرية .

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié et modélisé la pile à combustible (PAC) qui fait l'objet de l'heure, de sorte que nous disposions de calculs théoriques et empiriques de l'impulsion électrique du pile à combustible (PAC) avec l'évolution des valeurs de cyclones thermiques au gaz hydrogène dans la plage (25-80) ° C.

Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques.

Abstract

In this work, we studied and modeled the fuel cell (PAC), which is the subject of the hour.

This work is a theoretical and empirical calculations of the electromotive force of the fuel cell as a function of several values of hydrogen temperature in the range of (25-80) °C.

The empirical results obtained are in good agreement with the theoretical results.