

HI9. Piles à combustibles

I. INTRODUCTION.

La pollution à caractère chimique est un problème des plus sérieux qui doit préoccuper la communauté technique et scientifique à l'aube du XXIème siècle. Les conséquences de la pollution sont nombreuses: réchauffement de l'atmosphère dû à l'effet de serre, dérèglements provoqués par l'altération de la couche d'ozone, pluies acides, santé des populations urbaines,.... Or, le transport routier est un des principaux responsables de cette pollution. Le combat contre la pollution automobile demande le développement de véhicules électriques pour autant que la filière énergétique retenue ne conduise pas à augmenter globalement la pollution (production de l'électricité par des centrales thermiques brûlant des combustibles fossiles). Pour satisfaire les besoins du futur, il faut une nouvelle génération de véhicules électriques dont les performances sont au moins équivalentes à celles des véhicules thermiques actuels, notamment en termes d'autonomie (500 km) et de temps de recharge (quelques minutes). Ceci n'est pas le cas avec les véhicules électriques actuels qui sont équipés d'accumulateurs classiques (plomb ou cadmium-nickel). Le seul moyen de surmonter l'obstacle du temps de recharge est d'associer un réservoir de combustible à un convertisseur électrochimique afin de fabriquer de l'électricité au fur et à mesure du besoin. Ce convertisseur électrochimique est une pile à combustible, dont le principe de fonctionnement est relativement simple. Il s'agit d'une oxydation contrôlée d'hydrogène par l'oxygène de l'air, avec production simultanée d'énergie électrique et d'eau. La pile à combustible a été inventée en 1839 par un pasteur anglais, Sir William Grove; et ses premières applications spectaculaires ont été les véhicules spatiaux habités (Gemini, Apollo (1960-70) et Space Shuttle). Pour les applications automobiles le type de pile retenu serait une pile acide à électrolyte polymère solide PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) qui fonctionne à ~ 70 °C et fournit une puissance significative dès la température ambiante. La juxtaposition de 350 cellules de 250 cm² permet de réaliser une source de 35 kW (~47 ch) qui reliée à des super-capacités permettrait de disposer de 15 à 20 kW supplémentaires pendant quelques minutes.

II. BUT DE L'EXPERIENCE.

Analyser le fonctionnement de piles à combustible hydrogène avec électrolyte polymère solide PEM (Proton Exchange Membrane). Caractériser ces piles en mesurant leurs performances: puissance maximale, rendement. Etudier la production du combustible hydrogène par électrolyse de l'eau. En déduire le rendement global du cycle complet de production d'énergie électrique par le procédé électrolyse et pile à combustible.

III. THEORIE

III.1. Electrolyse de l'eau

L'électrolyse est le processus de décomposition chimique d'une substance (électrolyte liquide ou solide) par un courant électrique. Par exemple pour l'électrolyse de l'eau, on peut utiliser un système de deux tubes reliés à leur partie inférieure où se trouvent les électrodes, appelé un *appareil de Hofmann* (fig. 1).

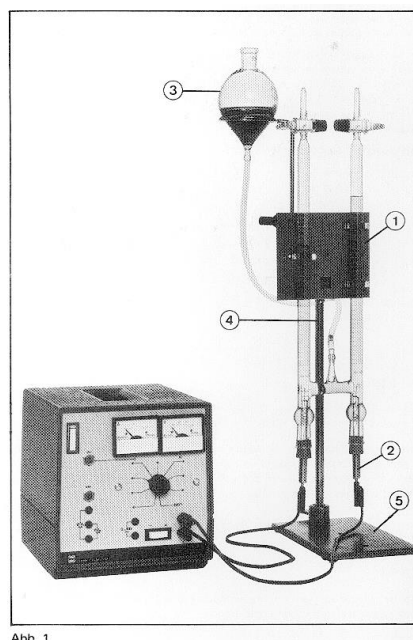
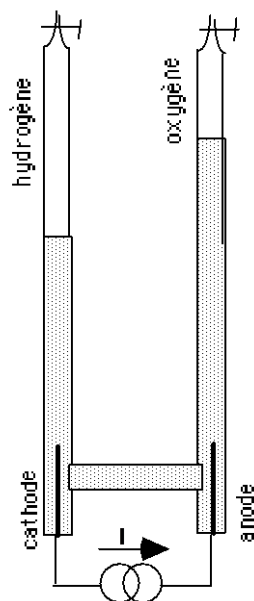


Fig. 1: Appareil d'électrolyse (de Hofmann).

Réactions aux électrodes:

à la cathode: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

à l'anode: $2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$

Loi de Faraday: La masse m de matière libérée aux électrodes est proportionnelle à la charge électrique Q qui a traversé l'électrolyte et à la masse atomique M de l'élément; et inversement proportionnelle au nombre " ν " de valences rompues dans l'électrolyte (nombre d'électrons mis en jeu)

$$m = \frac{1}{F} \cdot Q \cdot \frac{M}{\nu}$$

Où $F = 96\,485 \text{ C/mol}$ est la constante de Faraday

Comme le nombre de moles $n = \frac{m}{M}$, alors on peut écrire : $F = \frac{Q}{n \cdot \nu}$

et on obtient n à partir de l'équation des gaz parfaits : $PV = nRT$

III.2. Pile à combustible

C'est un appareil qui permet de faire la réaction inverse à l'électrolyse: oxydation contrôlée de l'hydrogène avec production simultanée d'électricité et d'eau. Une pile à combustible est composée de deux électrodes (cathode et anode) séparées par un électrolyte (Fig. 2) qui peut être liquide (potasse caustique KOH, acide phosphorique) ou solide (polymère conducteur, céramique ZrO_2 dopée avec Y_2O_3).

Les électrodes sont généralement faites en métal poreux, permettant une diffusion assez rapide du gaz tout en empêchant la diffusion inverse de l'électrolyte si celui-ci est liquide. L'électrode est aussi imprégnée d'un catalyseur qui sert à activer l'adsorption du gaz, de façon à lui permettre de s'ioniser et de réagir avec les espèces actives de l'électrolyte. L'adsorption du gaz réactif doit s'effectuer préférentiellement par rapport à celle des produits de combustion, ceci afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur.

Si on considère le tableau du système périodique, on remarque que des métaux comme Ni, Ag, Pt et Pd sont électronégatifs par rapport à l'hydrogène et électropositifs par rapport à l'oxygène. Ils peuvent

donc servir à la réalisation des deux électrodes (cathode et anode), puisqu'ils sont susceptibles d'ioniser les deux gaz.

Pile à électrolyte liquide (KOH)

Réactions aux électrodes:

à la cathode : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$

les ions OH^- se déplacent dans l'électrolyte (KOH) de la cathode à l'anode

à l'anode: $\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$

les électrons libérés à l'anode rejoignent la cathode par le circuit extérieur.

Pile à électrolyte solide type PEM (Proton Exchange Membrane):

Réactions aux électrodes:

à l'anode: $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

les ions H^+ se déplacent dans l'électrolyte de l'anode à la cathode

à la cathode: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Une cellule (fig. 2) se compose de deux plaques d'écoulement de gaz, une pour l'hydrogène et une pour l'oxygène, séparées par un assemblage d'électrode à membrane, abrégé MEA. Les plaques d'écoulement contiennent des canaux pour s'assurer que les gaz sont en contact avec autant de MEA que possible.

Le MEA se compose de deux électrodes poreuses en tissu de carbone liées à une membrane d'électrolyte polymère (50 à 175 μm d'épaisseur). Ce matériau, l'électrolyte, permet la conduction de protons d'hydrogène d'un côté de la membrane à l'autre. Dans le même temps, il empêche les molécules d'oxygène de s'écouler dans le sens inverse.

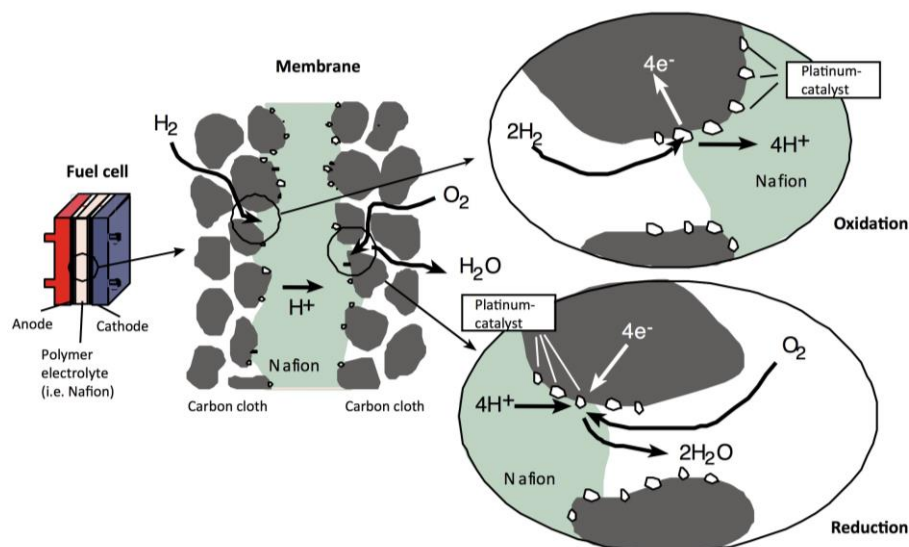


Fig. 2: Section transversale d'un assemblage d'électrode à membrane à électrolyte polymère, illustrant les processus qui se déroulent pendant les réactions.

Sur les électrodes sont des particules de platine de taille nanométrique. Le platine agit comme un catalyseur pour que la réaction redox ait lieu. Initialement, les molécules d'hydrogène sont adsorbées chimiquement sur la surface du platine, formant des liaisons hydrogène-platine. Le platine est unique en ce qu'il a la force de liaison idéale pour briser la liaison de la molécule d'hydrogène, pour former les liaisons hydrogène-platine, tout en permettant de libérer l'hydrogène, ce qui permet à la réaction redox de se dérouler.

Les piles à combustible ont également des pertes, en raison de la perméabilité interne de la membrane ainsi que des phénomènes de polarisation qui génèrent une chute de tension dans la pile à combustible. Cela signifie qu'il est impossible de convertir 100% des gaz en énergie électrique.

L'efficacité Faraday d'une pile à combustible peut être calculée comme le rapport entre la quantité de moles d'électrons produits et la quantité de moles de gaz consommée. Ou, montré d'une autre manière:

$$\eta_F = \frac{\text{Masse de combustible réagi}}{\text{Masse de combustible entrant}} = \frac{V_{H_2}(\text{calculé})}{V_{H_2}(\text{consommé})}$$

Le volume qui réagit théoriquement dans la cellule est obtenu à partir du courant moyen et du temps de mesure en utilisant la loi de Faraday et l'équation de gaz idéal.

L'efficacité énergétique pourrait être définie comme le rapport entre l'énergie électrique (E_{el}) produite et l'énergie de l'hydrogène consommé (E_{H_2}):

$$\eta_E = \frac{E_{el}}{E_{H_2}}$$

Ce dernier est calculé à partir de l'énergie de formation de l'eau $H_{H_2O} = 285.84 \text{ kJ/mol}$:

$$E_{H_2} = n \cdot H_{H_2O}$$

en utilisant de nouveau l'équation de gaz idéal pour calculer n à partir du V_{H_2} (consommé).

IV. TRAVAIL DEMANDE

1. Production d'hydrogène et d'oxygène par électrolyse

- Pour l'électrolyse de l'eau, on dispose d'un appareil de Hofmann (fig. 1). Les tubes de verre sont remplis d'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique, ce qui améliore la conductivité ionique et donc le démarrage de l'électrolyse.
- **La tension appliquée aux électrodes ne doit pas dépasser 15 V.**
- Ouvrez les vannes en haut des tubes pour équilibrer les niveaux d'eau.
- Fermez les vannes et enregistrez le volume des gaz produits en fonction du temps.
- Vérifiez la loi de Faraday, c'est-à-dire déterminez la constante de Faraday en utilisant les données obtenus pour les deux gaz.

2. Raccordement de l'électrolyseur en plastique et de la pile à combustible

- Assurez-vous que les deux cylindres de stockage de gaz de l'électrolyseur sont remplis d'eau distillée jusqu'à la marque de 0 ml.
- Raccordez l'alimentation aux pôles positif et négatif de la cellule électrolyse. **Faites attention à la polarité.**
- Enclenchez l'alimentation et réglez la tension de ~3.6V et un courant de ~1.4 A. **Ne jamais utiliser plus de 2A et 4V!**
- Vérifiez que des gaz sont produits par l'observation du gaz qui bouillonne à travers l'eau distillée dans le réservoir.
- Raccorder la pile à combustible à l'électrolyseur comme indiqué sur la fig. 3.
- Connectez la pile à combustible à une résistance de charge selon la figure 3. Assurez-vous que la charge est d'au moins 1 MΩ avant de la connecter à la cellule. Vérifiez que le voltmètre affiche une tension de circuit ouvert entre 0,8 et 1 V et que aucun courant passe à travers la pile à combustible.
- Purgez le système complet (composé de l'électrolyseur, de la pile à combustible et des tubes) pendant 2 minutes avec les gaz produits. Ensuite, réglez la charge à 3 Ω pendant 3 minutes. L'ampèremètre devrait déjà afficher un courant. Purger le système à nouveau avec la charge d'au moins 1 MΩ pendant 2 minutes.
- Utilisez les bouchons pour fermer les deux tubes courts aux prises de gaz de la pile à combustible.
- Interrompre l'alimentation lorsque le côté hydrogène de l'électrolyseur a atteint la marque de 80 cm³.

3. Courbe caractéristique

- Enregistrez la courbe caractéristique de la pile à combustible en faisant varier la résistance de mesure.
- Enregistrez la tension et le courant pour chaque résistance et calculez la puissance.
- À des courants plus élevés, l'hydrogène sera très rapidement consommé. **Assurez-vous que vous fournissez toujours de l'hydrogène à la pile à combustible. La pile à combustible peut subir de sérieux dégâts s'elle est forcé de fournir un courant avec un apport d'hydrogène insuffisant. Ne laissez jamais le niveau d'eau dépasser 0 ml de marque.** Redémarrez l'alimentation si nécessaire et n'attendez pas trop longtemps pour prendre une mesure (~ 30 s).
- Tracez la tension de la pile à combustible et la puissance en fonction du courant.

4. L'efficacité de la pile à combustible

- Parce que tout le système a toujours un certain taux de fuite en raison de ses tubes et joints, une mesure en blanc doit être effectuée en premier. Enclenchez l'alimentation et remplissez le cylindre de stockage d'hydrogène jusqu'à la marque de 80 cm³. Notez la perte d'hydrogène du cylindre de stockage d'hydrogène sans charge (circuit ouvert) sur la pile à combustible, sur une période de 5 minutes. Déterminer le taux de fuite en cm³ d'hydrogène par minute.
- Enclenchez l'alimentation et remplissez le cylindre de stockage d'hydrogène jusqu'à la marque de 80 cm³.
- Réglez la résistance de charge à 2 Ω . Enregistrez le volume d'hydrogène utilisé en 180 s. Mesurez et enregistrez aussi la tension et le courant à la pile à combustible. Après 180 s, débranchez la charge ou assurez-vous que la charge est d'au moins 1 M Ω . Vous pouvez répéter la procédure deux fois pour calculer la moyenne de la valeur de l'hydrogène utilisé.
- Calculez le volume moyen d'hydrogène consommé par la cellule. Déterminez l'efficacité Faraday de la pile à combustible. Déterminer l'efficacité énergétique de la pile à combustible.

5. Utilisez de la même manière les deux autres piles à combustible, tracez la tension de la cellule et la puissance en fonction du courant et calculez l'efficacité des cellules. Discutez de l'effet du catalyseur.

6. En option, si vous avez le temps, calculez l'efficacité de l'électrolyseur (rapport entre l'énergie de l'hydrogène produit et l'énergie électrique utilisé pour la production).

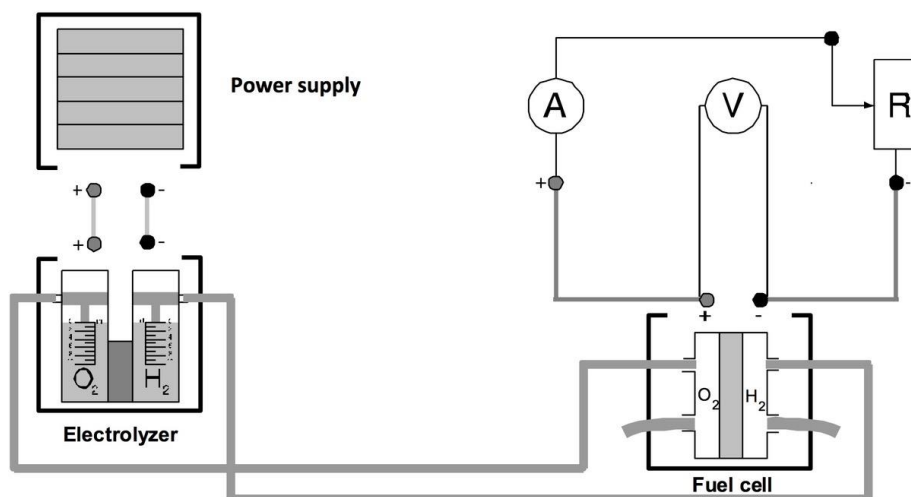


Fig. 3: Schéma du dispositif expérimental