

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
جامعة عمار ثليجي - الأغواط

Faculté : Technologie
Département : Génie Mécanique
Domaine : Science Technique
Filière : Génie Mécanique
Spécialité : Energie Renouvelable

Polycopié de (Cours)
Destiné aux étudiants Master 2 Option : Energie
Renouvelable

PILE A COMBUSTIBLE ET PRODUCTION D'HYDROGENE

Présenté par : Bensenouci Ahmed
Grade, MCA Université de Laghouat
Email : a.bensenouci@lagh-univ.dz

Année universitaire : 2024/2025

AVANT-PROPOS

Ce manuscrit est écrit à l'usage des étudiants préparant un master en énergie renouvelable, en génie des procédés et en physique énergétique.

Un grand nombre de questions fondamentales de la production d'hydrogène et de la pile à combustible a été soulevé d'une manière approfondie, parmi les questions traitées, les équations de la thermodynamique réversible et irréversible qui régissent les phénomènes physiques rencontrés lors du fonctionnement des électrolyseurs et des piles à combustible, la théorie générale des cycle thermochimiques, la valorisation de l'énergie hydrogène à travers l'exposition de ses caractéristiques physico-chimiques d'une manière explicite.

Ce cours débute par un rappel sur l'enjeux de l'énergie mondialement ensuite la situation énergétique de l'Algérie et finalement la position de l'hydrogène par rapport aux autres énergies conventionnelles et renouvelables. Le lecteur sera introduit par la suite aux caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles de l'hydrogène qui le propulse à la tête de liste de toutes formes d'énergies existantes. Après avoir exposé les différentes techniques et procédés de la production d'hydrogène, l'étudiant est introduit aux principaux concepts de la thermodynamique qui régissent les phénomènes électro-thermochimiques qui se manifestent au cours du fonctionnement de la pile à combustible ainsi que l'électrolyse.

Beaucoup de connaissances approfondies sont exposées et éclaircies par des exemples simples et pratiques afin de maîtriser parfaitement ce cours.

A la fin de ce cours, l'étudiant est capable de mener des études et des analyses des équipements de production d'hydrogène et pile à combustible travaillant suivant des concepts thermodynamiques tel que les différents types d'électrolyseur et de pile à combustible, les réacteurs des cycles thermochimiques. Aussi l'étudiant devrait être en mesure de calculer les quantités de chaleur et de travail misent en jeux lors de ces processus ainsi que les rendements et performances thermiques de ces équipements.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION SUR LES PILES A COMBUSTIBLE

1.1 INTRODUCTION	3
1.2 BREF HISTORIQUE SUR LA PILE A COMBUSTIBLE	3
1.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE	4
1.3.1 COMPOSANTS D'UNE PILE A COMBUSTIBLE	5
1.3.1.1 ANODE	5
1.3.1.2 CATHODE	5
1.3.1.3 CATALYSEUR	6
1.3.1.4 ÉLECTROLYTE	6
1.3.1.5 COMBUSTIBLES ET OXYDANTS	6
1.4 CONCLUSION	7

CHAPITRE 2 : DIFFERENTS TYPES DES PILES A COMBUSTIBLE

2.1 INTRODUCTION	8
2.2 DIFFERENTES PILES A COMBUSTIBLE ET LEUR FONCTIONNEMENT	8
2.3 PILE A COMBUSTIBLE A BASSE TEMPERATURE	9
2.3.1 PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)	9
2.3.2 PILE A COMBUSTIBLE AU METHANOL DIRECT (DMFC)	9
2.3.3 PILE A COMBUSTIBLE ALCALINE (AFC)	9
2.4 PILE A COMBUSTIBLE A HAUTE TEMPERATURE	10
2.4.1 PILE A COMBUSTIBLE A ACIDE PHOSPHORIQUE (PAC)	10
2.4.2 PILES A COMBUSTIBLE A CARBONATE FONDU (MCFC)	11
2.4.3 PILE A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE (SOFC)	11
2.5 CONCLUSION	12

CHAPITRE 3 : APPLICATION DES PILES A COMBUSTIBLE

3.1 INTRODUCTION	13
3.2 AVANTAGES DES PILES A COMBUSTIBLES	13
3.2.1 RENDEMENT TRES ELEVE	13
3.2.2 ECOLOGIQUE	14
3.2.3 SILENCIEUX ET SANS VIBRATIONS	14
3.3 INCONVENIENTS DES PILES A COMBUSTIBLE	15
3.3.1 COUTS ELEVES	15
3.4 PILES A COMBUSTIBLE POUR VEHICULE ELECTRIQUE	19
3.5 CONCLUSION	21

CHAPITRE 4 : PRODUCTION D'HYDROGENE

4.1 INTRODUCTION	22
4.2 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES ENERGIES FOSSILES	22
4.2.1 VAPORÉFORMAGE	22
4.2.2 OXYDATION PARTIELLE DES HYDROCARBURES	23
4.2.3 REFORMAGE AUTOTHERME	24
4.3 PRODUCTION D'HYDROGENE PAR DÉCOMPOSITION D'EAU	25
4.3.1 ELECTROLYSE DE L'EAU	25
4.3.2 DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES D'ÉLECTROLYSEURS	25
4.3.2.1 ELECTROLYSEURS ALCALINS	25
4.3.3 PHOTOLYSE DE L'EAU	26
4.4 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES ENERGIES RENNOUVELABLES	26
4.4.1 SOLAIRE THERMIQUE HAUTE TEMP2RATURE	26
4.4.1.1 HYDROGENE À PARTIR DE L'EAU PAR THERMOLYSE SOLAIRE	27
4.4.1.2 HYDROGENE À PARTIR DE L'EAU PAR CYCLES THERMOCHIMIQUES SOLAIRES	28
4.4.2 PHOTOVOLTAIQUE PHOTOELECTROLYSE	29
4.4.3 PRODUCTION A PARTIR DE LA BIOMASSE	30

4.5 CONCLUSION	31
-----------------------	-----------

CHAPITRE 5: MODELISATION DES PILES A COMBUSTIBLE

5.1 INTRODUCTION	32
5.2 GRANDEURES STANDARD DE REACTION	32
5.3 FORCES ELECTROMOTRICES	34
5.4 TENSION	35
5.5 PUISSANCE	35
5.6 DEBIT DES REACTIFS	36
5.7 RENDEMENT	38
5.8 DIMENSIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE	41
5.8.1 DEFINIR LES BESOINS ENERGETIQUES	41
5.8.2 CHOISIR LE TYPE DE PILE A COMBUSTIBLE	41
5.8.3 CALCUL DE L'HYDROGENE REQUIS	42
5.8.4. CHOISIR LA TAILLE DE LA PILE (PUISSANCE NOMINALE)	42
5.8.5. GESTION THERMIQUE ET AUXILIAIRES	42
5.8.6. STOCKAGE D'HYDROGENE	43
5.8.7. BILAN GLOBAL	43
5.8.8 RESUME DU DIMENSIONNEMENT	43
5.9 CONCLUSION	44

CHAPITRE 6 : RISQUES LIES A LA PRODUCTION ET LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

6.1 INTRODUCTION	45
6.2 RISQUES LIÉS A L'INFLAMMATION ET L'EXPLOSION	45
6.2.1 RISQUE D'EXPLOSION	45
6.2.2 MESURES DE PRÉVENTION ET DE SÉCURITÉ	46
6.2.3 RISQUES LIES A LA PRODUCTION	47
6.2.4 RISQUES LIES AU STOCKAGE	47
6.2.5 RISQUES ENVIRONNEMENTAUX ET SANITAIRES	48
6.3 RISQUE MECANIQUE LIE A LA HAUTE TEMPERATURE ET PRESSION	51

6.4 CARACTERE TOXIQUE ET CORROSIF	52
6.4.1 RISQUES INDIRECTS LIES A LA TOXICITE	52
6.4.2 RISQUES INDIRECTS LIES A LA CORROSION	52
6.4.3 MESURES DE PREVENTION	52
6.5 TECHNIQUES DE TRANSPORT ET DE STOCKAGE D'HYDROGENE	53
6.5.1 TRANSPORT DE L'HYDROGENE	53
6.5.2 STOCKAGE DE L'HYDROGENE	54
6.6 CONCLUSION	55
CONCLUSION GENERALES	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

CHAPITRE 1

INTRODUCTION SUR LES PILES A COMBUSTIBLE

1.1 INTRODUCTION

Les piles à combustible représentent une technologie énergétique innovante et durable, capable de produire de l'électricité de manière continue à partir d'une réaction électrochimique entre un combustible, généralement l'hydrogène, et un oxydant, souvent l'oxygène de l'air. Contrairement aux moteurs thermiques classiques, elles ne nécessitent pas de combustion et se distinguent par un rendement élevé ainsi qu'une faible émission de polluants, leur principal rejet étant de la vapeur d'eau. Grâce à ces atouts, les piles à combustible suscitent un intérêt croissant dans divers domaines tels que les transports, la production d'électricité décentralisée et les applications portables. Elles sont considérées comme une solution clé pour la transition énergétique et la réduction de la dépendance aux énergies fossiles, ouvrant la voie vers une économie fondée sur l'hydrogène.

Tout système produisant de l'énergie obéit aux lois de la thermodynamique. La quantité de travail/chalear produite dépend des paramètres thermodynamiques pour les réactions réversibles, tandis que pour les réactions irréversibles, une surtension est nécessaire pour terminer le travail. L'hydrogène et l'oxygène sont utilisés pour illustrer le cas le plus simple. Les concepts d'enthalpie, de chaleur spécifique, d'entropie et d'énergie libre de Gibbs sont liés aux systèmes réactifs dans les piles à combustible. L'énergie libre de Gibbs est le potentiel thermodynamique qui mesure le travail réversible d'un système thermodynamique à pression et température constantes. Les changements d'enthalpie et d'entropie sont particulièrement importants pour les piles à combustible ; ils indiquent respectivement la spontanéité du processus d'adsorption et le caractère aléatoire accru des molécules d'adsorption sur la surface solide. La chaleur spécifique est une mesure de la quantité d'énergie thermique nécessaire pour augmenter la température d'une substance de 1°C. Les performances de la pile à combustible sont examinées à travers la tension réversible, et la tension de sortie réelle. L'efficacité d'une pile à combustible est la production d'énergie utile qui est l'énergie électrique produite, par rapport à l'apport d'énergie de l'hydrogène.

1.2 BREF HISTORIQUE SUR LA PILE A COMBUSTIBLE

- **1800** : William Nichols et Anthony Carlisle avaient décrit l'électrolyse de l'eau,

- **1838** : William Robert Grove inventa la batterie à gaz plutarde appelée pile à combustible
- **1889** : Ludwig Mond et son assistant Carl Langer commençaient les premières expériences sur les piles à combustibles,
- **1893** : Friedrich William Ostwald avait établi les fondements de la théorie du fonctionnement de la pile à combustible,
- **1930** : Emil Baur et H Preis avaient mis en œuvre un électrolyte solide,
- **1939** : Francis Thomas commençait les recherches sur pile à combustible de genre alcaline,
- **1958** : Francis Thomas Bacon expérimente une pile à combustible de type alcalin, sur un sous-marin de la Royal Navy,
- **1958** : Broers et Ketelaar construisaient une pile à combustible à carbonate fondue
- **1959** : Les recherches s'intensifiaient sur la pile à combustible solide oxyde à l'Institut Central de Technologie des Pays Bas et centre de recherche de General Electric à New York,
- **1960** : Thomas Grubb et Leonard Niedrach avaient développé la première pile à combustible à membrane d'échange de protons (PME) au centre de recherche de General Electric à New York,
- **1961** : Elmore et Tanner avaient publié leurs travaux sur une nouvelle pile à combustible utilisant l'acide phosphorique,
- **1962** : La compagnie Pratt & Whitney achetait le brevet de Francis Thomas Bacon (une pile à combustible de type alcalin) et gagnait un contrat pour équiper la navette spatiale Apollo pour une mission dans l'espace,
- **1965** : L'armée américaine testait plusieurs piles à combustibles à carbonate fondue fabriquées par Texas Instruments,
- **1990** : Le laboratoire de propulsion de la NASA et l'université de Southern California avaient inventés la première pile à combustible fonctionnant avec du méthanol,
- **2007** : La société japonaise d'automobiles Honda annonçait la construction de la première voiture équipée par une pile à combustible.

1.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE

Les piles à combustible fonctionnent de la même manière que les batteries. Une réaction chimique se produit entre les électrodes (anode et cathode) et le mouvement des ions hydrogène

chargés à travers une membrane électrolytique génère un courant. Le schéma de principe de la pile à combustible est fourni ci-dessous.

Les électrodes sont recouvertes d'un catalyseur en platine ou en palladium et séparées les unes des autres par un électrolyte. Sans le catalyseur, l'hydrogène et l'oxygène ne réagiraient pas pour produire de la chaleur et de l'électricité. L'électrolyte est constitué d'une membrane conductrice d'ions, et cette membrane doit être perméable aux protons et imperméable aux électrons.

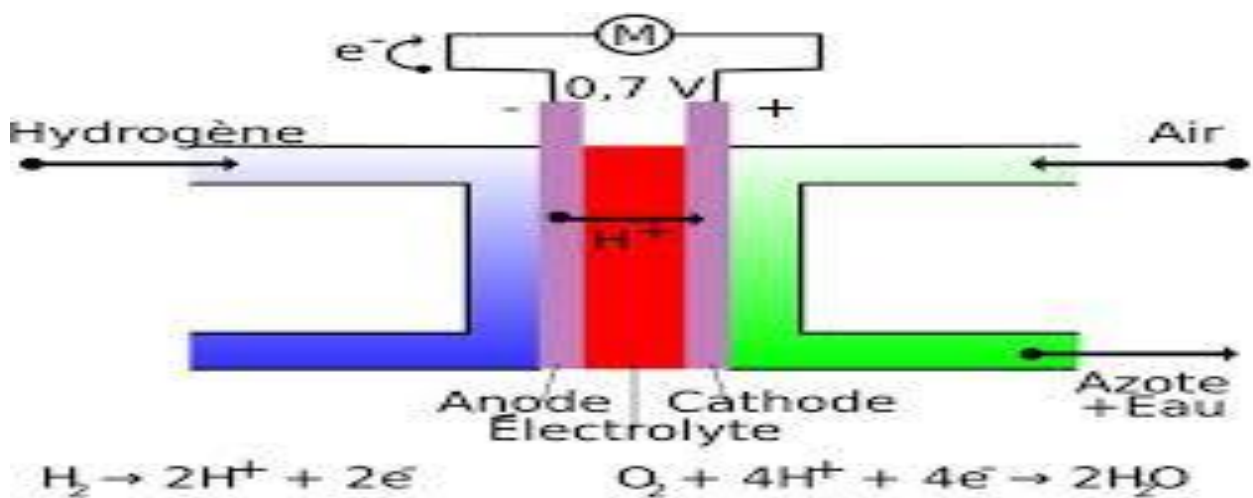


Figure 1.1 : Schéma simplifié d'une pile à combustible

1.3.1 COMPOSANTS D'UNE PILE A COMBUSTIBLE

Le fonctionnement d'une pile à combustible est simple. Elle contient trois principaux composants qui sont : l'anode, la cathode et l'électrolyte

1.3.1.1 ANODE

L'anode est la borne négative de la pile à combustible. C'est l'électrode où se produit l'oxydation. Elle conduit les électrons libérés des molécules d'hydrogène afin qu'ils puissent être utilisés dans un circuit externe. Elle est dotée de canaux qui dispersent l'hydrogène de manière égale sur la surface du catalyseur.

1.3.1.2 CATHODE

La cathode est la borne positive de la pile à combustible. Elle est dotée de canaux gravés qui distribuent l'oxygène à la surface du catalyseur. Elle conduit également les électrons du circuit

externe au catalyseur, où ils peuvent se recombinaer avec les ions hydrogène et l'oxygène pour former de l'eau. L'anode et la cathode sont toutes deux fabriquées à partir d'un papier en fibre de carbone fin qui permet le passage des gaz actifs et les surfaces des électrodes supportent les catalyseurs au platine. Le papier en fibre de carbone est couramment utilisé car il est poreux, hydrophobe (non mouillable), conducteur et non corrosif. Le matériau est très fin pour maximiser le transport de gaz et d'eau.

1.3.1.3 CATALYSEUR

Le catalyseur est une substance chimique qui augmente la vitesse de réaction. Le catalyseur est un matériau spécial qui facilite la réaction de l'oxygène et de l'hydrogène. Il est généralement constitué de poudre de platine très enduite finement sur du papier carbone ou du tissu. Le catalyseur est rugueux et poreux de sorte que la surface maximale du platine puisse être exposée à l'hydrogène ou à l'oxygène. Le platine est très cher, donc la quantité utilisée (appelée charge catalytique) est un facteur important dans le coût d'une pile à combustible. Les concepteurs de piles à combustible s'efforcent de minimiser la quantité de platine utilisée tout en maintenant de bonnes performances de la pile.

1.3.1.4 ÉLECTROLYTE

L'électrolyte est une substance qui conduit les ions chargés d'une électrode à l'autre dans une pile à combustible. Il s'agit d'un matériau spécialement traité qui ne conduit que les ions chargés positivement.

1.3.1.5 COMBUSTIBLES ET OXYDANTS

L'hydrogène est le meilleur combustible pour les piles à combustible car il est plus réactif électrochimiquement que d'autres combustibles comme les hydrocarbures (gaz naturel ou GPL) ou les alcools. Les piles à combustible peuvent également fonctionner avec divers gaz d'hydrocarbures. Après nettoyage (élimination du soufre et d'autres contaminants), le combustible doit être converti en un « reformat » riche en hydrogène avant d'être introduit dans la pile à combustible.

- 1- Les piles à combustible à haute température fonctionnent généralement avec des combustibles à base d'hydrocarbures, notamment des gaz riches en hydrogène comme le méthane.
- 2- Les systèmes à basse température peuvent fonctionner au méthanol.

Les oxydants les plus utilisés sont l'oxygène, le chlore et le dioxyde de chlore.

1.4 CONCLUSION

La technologie des piles à combustible à hydrogène offre une source d'énergie à haute densité et à bon rendement énergétique. L'hydrogène présente le contenu énergétique le plus élevé de tous les carburants courants, en termes de poids. L'hydrogène gazeux et liquide à haute pression présente une densité énergétique gravimétrique environ trois fois supérieure (environ 120 MJ/kg) à celle du diesel et du GNL, et une densité énergétique volumique similaire à celle du gaz naturel.

CHAPITRE 2

DIFFERENTS TYPES DES PILES A COMBUSTIBLE

2.1 INTRODUCTION

Il existe différentes technologies de piles à combustible sur le marché, chacune se distinguant par le type d'électrolyte utilisé. Le type d'électrolyte utilisé dans chaque technologie de pile à combustible influence la plage de températures de fonctionnement et le rendement. Les technologies disponibles comprennent.

2.2 DIFFERENTES PILES A COMBUSTIBLE ET LEUR FONCTIONNEMENT

Le tableau 2.1 résume les différentes piles à combustible ainsi que leurs essentiels paramètres de fonctionnements

Tableau 2.1 : Différentes caractéristiques des piles à combustible

Type de pile à combustible	Type d'électrolyte	Intervalle de température	Puissance de sortie	Rendement
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	Polymère organique solide acide polyperfluorosulfonique	50 - 100°C	1kW – 250kW	53 -58% (vehicles) 25-35% (stationary)
Méthanol direct (DMFC)	Polymère organique solide acide polyperfluorosulfonique	60 - 90°C	≥ 1.5kW	20 - 25%
Alcalin (AFC)	Solution aqueuse de d'hydroxyde de potassium imbibée dans matrice	90 - 100°C	10kW – 100kW	60%
Oxide Solide (SOFC)	Oxyde de zirconium solide	650 - 1000°C	5kW – 3MW	35-43%
Acide Phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique liquide imbibé dans matrice	150 - 200°C	50kW – 1MW	32-38%
Carbonate fondu (MCFC)	Solution liquide de carbonates de lithium, de sodium et/ou de potassium imbibée d'une matrice	600 - 700°C	1kW – 1MW	45-47%

2.3 PILE A COMBUSTIBLE A BASSE TEMPERATURE

2.3.1 PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC ou PEM) utilisent une membrane polymère aqueuse ou à base d'acide minéral comme électrolyte et des électrodes à base de platine. Les piles à combustible PEM à base d'eau fonctionnent entre 80 et 100 °C, tandis que les PEM à base d'acide minéral, appelées PEM haute température (ou HTPEM), fonctionnent jusqu'à 200 °C. L'hydrogène gazeux pur est le combustible typique des piles à combustible PEM et leur rendement varie de 40 à 60 %. Elles nécessitent des conditions d'humidité précises pour fonctionner, et leur nature acide nécessite l'utilisation d'un catalyseur au platine. Les piles à combustible PEM sont relativement petites et légères et constituent la technologie de pointe pour les applications de manutention telles que les chariots élévateurs et pour les applications de transport, notamment les voitures, les bus et les camions.

2.3.2 PILE A COMBUSTIBLE AU METHANOL DIRECT (DMFC)

Tout comme les PEMFC, les piles à combustible au méthanol direct (DMFC) utilisent une membrane polymère comme électrolyte et un catalyseur au platine. Contrairement aux PEMFC, elles utilisent le méthanol comme combustible liquide, évitant ainsi les problèmes d'approvisionnement en hydrogène et le recours à un reformeur embarqué.

Elles fonctionnent à des températures comprises entre 50 °C et 100 °C, mais leur puissance de sortie est minimale, ce qui limite leur utilisation aux appareils électroniques portables.

2.3.3 PILE A COMBUSTIBLE ALCALINE (AFC)

Les piles à combustible alcalines (AFC) utilisent un électrolyte alcalin liquide tel que l'hydroxyde de potassium (KOH) dans l'eau et des cathodes généralement en platine.

Ces piles fonctionnent à des températures relativement basses (environ 60 à 90 °C). Les AFC comptent parmi les piles à combustible les plus efficaces, atteignant un rendement allant jusqu'à 60 % et une production combinée de chaleur et d'électricité pouvant atteindre 87 %. Elles sont moins chères que les PEMFC, mais produisent moins d'énergie. L'inconvénient est que le catalyseur est sensible à l'intoxication au CO₂.

Parmi les autres avantages des piles à combustible à acide phosphorique (PAC), on peut citer leur fonctionnement quasi instantané sans préchauffage, même à des températures négatives, et leur résistance à l'humidité et à l'air salin. Les PAC sont utilisées comme générateurs de secours ou onduleurs longue durée pour alimenter les tours de télécommunications et les bus urbains. Elles sont principalement utilisées dans les applications aérospatiales et sous-marines contrôlées. Elles sont surtout connues pour avoir fourni de l'eau potable et de l'électricité aux astronautes de l'expédition Apollo de la NASA.

2.4 PILE A COMBUSTIBLE A HAUTE TEMPERATURE

2.4.1 PILE A COMBUSTIBLE A ACIDE PHOSPHORIQUE (PAC)

Les piles à combustible à acide phosphorique (PAC) utilisent de l'acide phosphorique comme électrolyte, ainsi qu'une anode et une cathode constituées d'un catalyseur de platine finement dispersé sur une structure en carbone et carbure de silicium.

Les PAC fonctionnent à une température plus élevée, comprise entre 150 et 220 °C, ce qui leur permet de traiter de faibles quantités d'impuretés dans le combustible. Leur rendement est relativement faible, d'environ 35 %. Une conversion inefficace entraîne une production de chaleur importante dans la pile à combustible. La gestion de l'eau dans ces piles à combustible est plus simple que dans les PEM et elles sont plus tolérantes aux impuretés de l'hydrogène. Cependant, l'émission de vapeurs d'acide phosphorique est problématique et une bonne ventilation est indispensable. Les PAFC sont moins puissantes que les autres piles à combustible à poids et volume identiques et nécessitent beaucoup plus de platine que les autres piles à combustible, ce qui augmente leur coût.

Il s'agit de l'un des types de piles à combustible les plus matures et le premier à être commercialisé.

Elles sont généralement utilisées pour la production d'électricité stationnaire dans les bâtiments, les hôtels, les hôpitaux et les services publics aux États-Unis, en Europe et en Asie.

2.4.2 PILES A COMBUSTIBLE A CARBONATE FONDU (MCFC)

Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC) utilisent un électrolyte à carbonate fondu et fonctionnent à 650 °C, ce qui leur permet de fonctionner avec des combustibles non reformés tels que le gaz naturel, le méthanol, l'éthanol, le biogaz et le charbon. De plus, l'absence de catalyseur à base de métaux nobles comme l'or, l'argent ou le platine permet aux MCFC d'être plus compétitives par rapport aux sources d'énergie plus traditionnelles.

Les MCFC offrent également un rendement proche de 50 %, pouvant atteindre 80 % grâce à la réutilisation de la chaleur résiduelle de haute qualité. Les MCFC nécessitent de nombreuses pièces en acier inoxydable et en nickel, ce qui augmente le coût des matériaux et peut nécessiter des techniques de fabrication spécialisées. Le carbonate fondu est également intrinsèquement corrosif.

En raison de leur température de fonctionnement élevée, les piles à combustible à membrane monocomposante (MCFC) mettent beaucoup de temps à atteindre leur température de fonctionnement et réagissent lentement aux variations soudaines de la demande d'électricité. Elles sont donc particulièrement adaptées à la fourniture d'énergie constante dans les grandes applications de distribution d'électricité.

2.4.3 PILE A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE (SOFC)

Les piles à combustible à oxyde solide sont constituées d'une très fine couche de céramique. La céramique utilisée dans les SOFC ne devient active électriquement et ioniquement qu'à partir de 500-1000 °C. Cette température élevée leur permet d'oxyder presque tous les combustibles, y compris l'essence, le diesel, le gaz naturel, les biocarburants, l'hydrogène et même le gaz de houille.

Les SOFC remplacent la membrane et la couche de diffusion gazeuse des PEMFC par un assemblage cathode-électrolyte-anode et, comme les MAFC, elles ne nécessitent pas de catalyseur au platine. La construction en céramique nécessaire à la stabilité et à la fiabilité des SOFC les rend plus onéreuses que les autres piles à combustible. L'électrolyte solide est constitué d'un matériau céramique appelé zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ).

En raison de leur température de fonctionnement élevée, les SOFC mettent beaucoup de temps à atteindre leur température de fonctionnement et réagissent lentement aux variations de la

demande électrique. Elles sont donc particulièrement adaptées aux grandes applications de production d'électricité stationnaire. Nous en apprendrons davantage sur les différents types dans les chapitres suivants.

2.5 CONCLUSION

Chaque type de pile à combustible mentionné ci-dessus, possède une température optimale pour la conductivité ionique et la stabilité des composants. Les températures de fonctionnement varient de la température ambiante à 1 000 °C, et les rendements de production d'électricité varient de 30 % à plus de 50 % sur la base du pouvoir calorifique supérieur (PCS).

CHAPITRE 3

APPLICATION DES PILES A COMBUSTIBLE

3.1 INTRODUCTION

Les piles à combustible sont intrinsèquement modulaires et se prêtent donc à un large éventail d'applications, des grandes centrales électriques fixes aux petits blocs d'alimentation portables pour l'alimentation de secours ou les zones isolées hors réseau. Elles sont également largement utilisées dans les applications automobiles, qu'elles soient hybrides ou électriques.

3.2 AVANTAGES DES PILES A COMBUSTIBLES

Les piles à combustibles ont beaucoup d'avantages par rapport aux générateurs d'électricité conventionnels.

3.2.1 RENDEMENT TRES ELEVE

Les piles à combustibles sont alimentées par de l'électrochimie et non pas par combustion tel que les moteurs à combustion internes et par conséquent elles sont plus efficaces. Par exemple une centrale de vapeur pour la production d'électricité possède un rendement de 33-35%, alors qu'une pile à combustible produit l'électricité avec un rendement supérieur à 60% [.

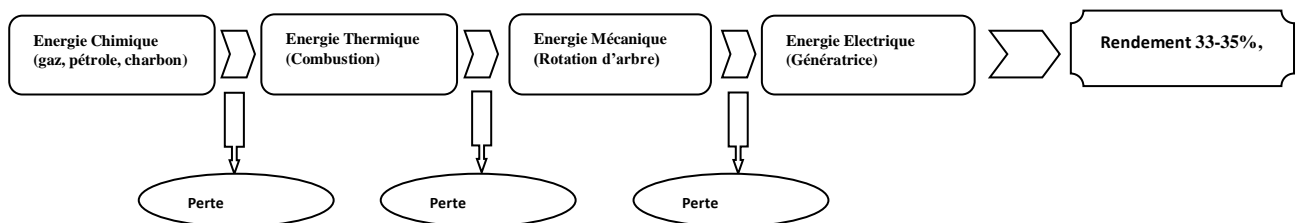


Figure 3.1 : Système conventionnel de production d'électricité

La faiblesse du rendement des systèmes conventionnels de production d'électricité par rapport aux piles à combustible vient du fait qu'il existe plusieurs conversions d'énergie, figure 7.2, et lors du passage de l'énergie d'une forme à une autre forme, il y a toujours des pertes considérables d'énergie. Pour augmenter encore l'efficacité, une pile à combustible peut être couplée à un système de cogénération (CHP), qui utilise la chaleur résiduelle de la pile. L'efficacité énergétique globale peut atteindre et même dépasser les 80 %. La production

d'électricité décentralisée directement au point d'utilisation peut réduire encore davantage les pertes d'énergie associées à la transmission sur le réseau à longue distance.

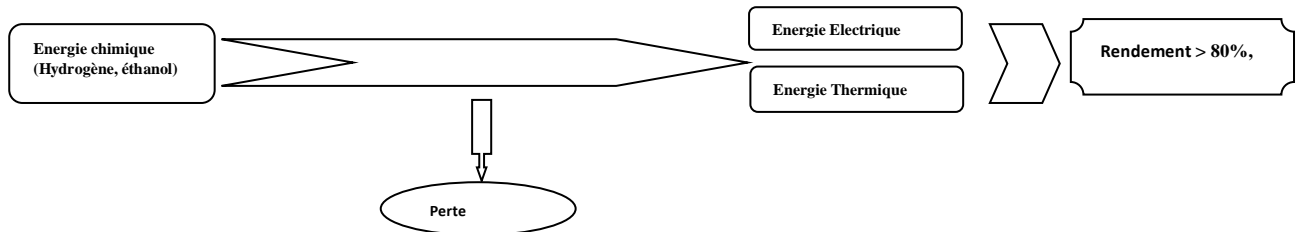


Figure 3.2 : Pile à combustible pour la production d'électricité et de la chaleur

3.2.2 ECOLOGIQUE

Les centrales électriques et les véhicules alimentés aux combustibles fossiles sont ceux qui émettent le plus de CO₂ et d'autres gaz à effet de serre. Les piles à combustible fonctionnent par électrochimie et non par combustion. Par conséquent, les piles à hydrogène n'émettent pas les gaz à effet de serre. Elles sont une source d'énergie naturellement pure, ne générant que de la chaleur et de l'eau comme déchets.

Si une pile à combustible utilise du gaz naturel ou un autre combustible riche en hydrogène, un reformeur est utilisé pour obtenir de l'hydrogène. Une faible quantité de NO_x, de SO_x et de CO₂ est émise par kWh d'électricité produite, soit nettement moins que la production classique à partir de combustibles fossiles. Lorsque l'hydrogène pur est utilisé comme combustible, les seuls sous-produits sont de l'eau et de la chaleur. Son utilisation ne produit ni particules, ni CO₂, ni NO_x. Cela rend les piles à combustible potentiellement neutres en carbone et très efficaces.

3.2.3 SILENCIEUX ET SANS VIBRATIONS

Les piles à combustible à hydrogène ne produisent aucune pollution sonore grâce à l'absence de pièces internes mobiles. Le niveau sonore d'un système de pile à combustible avec reformeur est d'environ 60 dB à un mètre de distance. Cela signifie également que, tout comme les voitures électriques, les véhicules à hydrogène sont beaucoup plus silencieux que ceux équipés de moteurs à combustion interne classiques.

3.3 INCONVENIENTS DES PILES A COMBUSTIBLE

3.3.1 COUTS ELEVES

Les métaux précieux tels que le platine et l'iridium sont généralement utilisés comme catalyseurs dans les piles à combustible, ce qui entraîne un coût d'investissement élevé. De plus, le combustible utilisé est l'hydrogène. Les coûts de production, de compression, de transport et de stockage de l'hydrogène augmentent considérablement les coûts d'exploitation.

Tableau 3.1 : Avantages et Inconvénients des différents Type de pile à combustible

Type de pile à combustible	Avantages	Inconvénients
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	L'électrolyte solide réduit la corrosion et les problèmes de gestion de l'électrolyte. Basse température. Démarrage rapide.	Nécessite des catalyseurs coûteux. Haute sensibilité aux impuretés du carburant. Chaleur résiduelle à basse température. La température de la chaleur résiduelle ne convient pas à la cogénération.
Méthanol direct (DMFC)	Stockage d'énergie élevé Aucun reformage nécessaire Stockage et transport faciles	Faible puissance de sortie Le méthanol est toxique et inflammable
Alcalin (AFC)	Réaction cathodique plus rapide dans une électrolyte alcaline, performances supérieures.	Élimination coûteuse du CO ₂ des flux de carburant et d'air requise (le CO ₂ dégrade l'électrolyte).
Oxide Solide (SOFC)	Rendement élevé Flexibilité du carburant Possibilité d'utiliser divers catalyseurs L'électrolyte solide réduit les problèmes de gestion de l'électrolyte Adapté à la cogénération Cycle hybride/GT	Les températures élevées favorisent la corrosion et la dégradation des composants de la cellule. Démarrage lent. Fragilité de l'électrolyte céramique due aux cycles thermiques.
Acide Phosphorique (PAFC)	Rendement global supérieur avec la cogénération Tolérance accrue aux impuretés dans l'hydrogène	Nécessite des catalyseurs en platine coûteux Faible courant et faible puissance Grande taille/poids
Carbonate fondu (MCFC)	Rendement élevé Flexibilité du carburant Possibilité d'utiliser divers catalyseurs Adapté à la cogénération	Vitesses à haute température Corrosion et dégradation des composants de la cellule Gestion complexe des électrolytes Démarrage lent

Tableau 3.2 Applications des différents Type de pile à combustible

Type de pile à combustible	Applications
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	Alimentation de secours Énergie portable Petite production décentralisée Transport
Méthanol direct (DMFC)	Denrées Ordinateurs portables Téléphones portables Blocs d'alimentation portables
Alcalin (AFC)	Défense militaire Espace
Oxide Solide (SOFC)	Énergie auxiliaire Service public d'électricité Grande production décentralisée
Acide Phosphorique (PAFC)	Production décentralisée
Carbonate fondu (MCFC)	Service public d'électricité Grande production décentralisée

Tableau 3.3 : Compagnie et pays d'origine des différents Type de pile à combustible

Type de pile à combustible	Nom de la compagnie	Pays
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	Advanced Power Sources Avista Labs Ballard DeNora Energy Partners Fuji Electric H Power Mitsubishi Electric Plug Power Siemens Toyota Honeywell, American Fuel Corporation, Northwest Power Systems, DuPont, Johnson Matthey, 3M and GORE	UK USA Canada Italy USA Japan USA Japan USA Germany Japan USA
Méthanol direct (DMFC)		
Alcalin (AFC)	International Fuel Cells Zevco	USA Belgium/UK
Oxide Solide (SOFC)	Allied Signal Ceramic Fuel Cells Mitsubishi Heavy Industries Rolls-Royce Siemens-Westinghouse Sulzer Hexis	USA Australia Japan UK Germany/USA Switzerland
Acide Phosphorique (PAFC)	ONSI Toshiba	USA Japan
Carbonate fondu (MCFC)	Energy Research Corporation MC-Power Motoren und Turbinen Union Ishikawajima-Harima Heavy Industries	USA USA Germany Japan

Type d'application	Equipement électronique portable	Voiture, bateau et cogénération domestique	Puissance décentralisée et cogénération
Puissance (W)	1 10 100	1k 10k	100k 1M 10M
Principaux avantages	Haute densité d'énergie par rapport aux batteries Rechargement rapide	Haute efficacité Emission de carbone zéro	Haute efficacité Moins de bruit Moins de pollution
Différents type de piles à combustible pouvant être utilisées pour les applications	<p>The diagram shows the application ranges for five types of fuel cells:</p> <ul style="list-style-type: none"> PEM FC: Range from approximately 100W to 100kW. SO FC: Range from approximately 100kW to 10MW. A FC: Range from approximately 100W to 10kW. MC FC: Range from approximately 10kW to 10MW. PA FC: Range from approximately 100W to 100kW. 		

3.4 PILES A COMBUSTIBLE POUR VEHICULE ELECTRIQUE

Les piles à combustible ont trois applications principales :

- a. Transports
- b. Utilisations portables
- c. Installations électriques fixes.

Les piles à combustible peuvent alimenter nos véhicules, notamment les véhicules particuliers, les camions, les bus et les navires, et fournir une énergie auxiliaire aux technologies de transport traditionnelles. L'hydrogène pourrait jouer un rôle particulièrement important à l'avenir en remplaçant le pétrole importé que nous utilisons actuellement pour nos voitures et nos camions.

Dans un véhicule équipé d'un moteur à combustion interne, le flux d'énergie est le suivant :

- Énergie chimique → Énergie thermique → Énergie mécanique (+ émissions de carburant)

Dans un véhicule équipé d'une pile à combustible, le flux d'énergie est le suivant :

- Énergie chimique → Énergie électrique → Énergie mécanique (+ eau)

Les véhicules à pile à combustible présentent plusieurs propriétés qui les rendent adaptés à de nombreuses applications de transport.

a. Les véhicules à pile à combustible sont des véhicules zéro émission : ils ne produisent aucune pollution à l'échappement, à l'exception de la vapeur d'eau.

b. Les véhicules à pile à combustible (PCV) sont jusqu'à trois fois plus économes en énergie que les véhicules conventionnels.

c. Un véhicule à hydrogène a la même autonomie que ceux fonctionnant aux combustibles fossiles (environ 480 km).

Cette autonomie est supérieure à celle offerte actuellement par les véhicules électriques (VE), qui sont de plus en plus développés avec des moteurs à pile à combustible comme « prolongateurs d'autonomie ». Les piles à combustible à hydrogène sont De plus, ils ne sont pas significativement affectés par la température extérieure et ne se dégradent pas par temps froid, contrairement aux véhicules électriques. Cet avantage est encore accru par des temps de charge courts.

d. Le temps de recharge est de trois à cinq minutes maximum.

e. Les véhicules à pile à combustible ne comportent aucune pièce mobile interne, sont silencieux et réduisent considérablement les émissions de gaz à effet de serre.

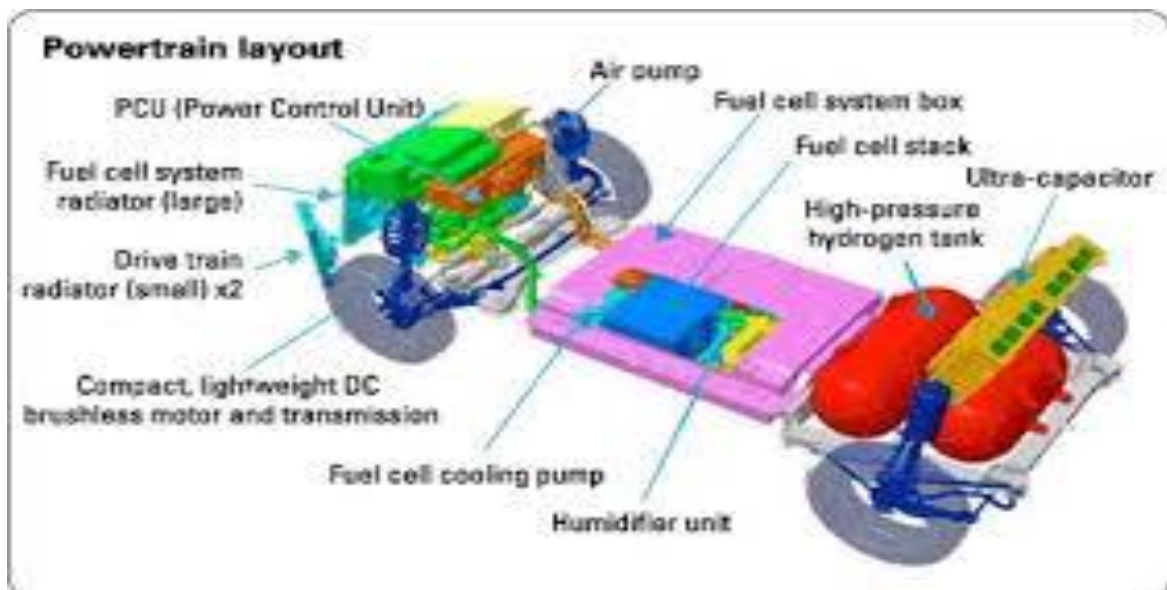


Figure 3.3 Véhicule électrique équipé d'une pile à combustible

Les applications de transport exigent généralement un démarrage rapide et une réponse dynamique instantanée des systèmes de piles à combustible. Une pile à combustible haute température a donc peu de chances d'être compétitive dans ce cas et fonctionne à des températures généralement inférieures à 100 °C.

De nombreux grands constructeurs automobiles sont engagés dans des programmes de piles à combustible, notamment Daimler-Chrysler, Ford, General Motors, Nissan, Mazda, Subaru, Toyota, Honda et Hyundai.

3.5 CONCLUSION

Les piles à combustible ne se limitent pas aux véhicules utilitaires : l'aérospatiale, les locomotives, les navires, les sous-marins, les drones et bien d'autres applications offrent un potentiel pour une variété de systèmes de piles à combustible. Pour les navires et les trains, qui s'apparentent presque à une centrale électrique stationnaire fonctionnant en permanence, l'application de la pile à combustible garantit un minimum de bruit, d'émissions et de vibrations. Parmi les technologies étudiées pour une utilisation dans l'automobile, la technologie PEMFC offre les résultats les plus prometteurs.

CHAPITRE 4

PRODUCTION D'HYDROGENE

4.1 INTRODUCTION

Un problème majeur avec les sources d'énergie renouvelables est l'incapacité de stocker la production de l'énergie de manière viable. Ce n'est pas un problème avec la biomasse puisque les carburants produits provenant de la biomasse comme l'éthanol et le biodiesel peuvent être stockés et utilisés à tout moment. Cependant, l'électricité produite à partir de systèmes solaires, de barrages hydroélectriques, de centrales géothermiques et des turbines éoliennes ne peuvent pas être stockées pour une utilisation ultérieure. Les batteries ne sont pas une option viable de nos jours en raison de leur capacité limitée. Une solution possible à ce problème est la production d'hydrogène à partir d'électricité renouvelable par électrolyse de l'eau. Une fois produit, l'hydrogène peut être stocké et utilisé à tout moment. L'hydrogène est un diatomique incolore, inodore, non métallique, insipide et hautement inflammable, gaz de formule moléculaire H_2 . C'est aussi l'élément le plus léger avec une masse moléculaire de 2,016 kg/kmol. L'hydrogène est un combustible avec un pouvoir calorifique supérieur de 141 800 kJ/kg et un pouvoir calorifique inférieur de 120 000 kJ/kg. Notez cependant que l'hydrogène n'est pas une source d'énergie comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel puisqu'il n'y a pas de réserves d'hydrogène dans la terre. Bien que l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, représentant environ les trois quarts de toute la matière, l'hydrogène libre est rare. L'hydrogène doit être produit à partir d'autres combustibles tels que gaz naturel ou de l'eau par électrolyse en consommant de l'électricité. Par conséquent, l'hydrogène devrait être qualifié de vecteur d'énergie plutôt que de source d'énergie.

4.2 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES ENERGIES FOSSILES

4.2.1 VAPORÉFORMAGE

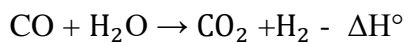
Le vaporéformage (reformage à la vapeur) consiste à faire réagir le méthane avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en

masse de nickel. Cette transformation a lieu à haute température de 840 à 950 °C, à haute pression de 20 à 30 bars. La nature de la réaction est endothermique.



Avec ΔH° : l'enthalpie de formation standard à (298K) = 206,2 kJ/mol (H₂O vapeur).

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



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

Le procédé de vaporeformage se sépare en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂. La première réaction du reformage a lieu vers 800-900 °C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂.

Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise un réacteur de transformation de la vapeur de l'eau (Water Gaz Shift) afin de traiter les gaz produits où une troisième réaction aura lieu dans des conditions plus appropriées de température à environ 200 °C. Enfin l'oxydation préférentielle permet l'élimination des dernières traces de CO par oxydation de celui-ci en CO₂. On obtient alors un gaz avec essentiellement de H₂ et de H₂O, un peu de CO et du CH₄.

4.2.2 OXYDATION PARTIELLE DES HYDROCARBURES

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée oxydation partielle qui est également un processus de production maîtriser. Dans le cas du méthane l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par les réactions suivantes:





Ces types des réactions sont exothermiques et se déroulent en général sans catalyseur. Mais l'oxydation partielle du gaz naturel qui est composée essentiellement de méthane subit les transformations selon les réactions suivantes:



Le bilan des deux réactions est :



La première réaction est exothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de mole de l'ordre de 2 et la deuxième réaction est également exothermique et presque complète. Pour le bilan des deux réactions, le rendement maximum en hydrogène par rapport au méthane est de : 6/16 = 0,375 ou 37,5%. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco. La production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane augmente avec la température de processus, mais atteint une valeur max à environ 1000 K. L'efficacité théorique est semblable à celle du vaporéformage conventionnel, mais le procédé exige beaucoup d'eau pour fonctionner.

4.2.3 REFORMAGE AUTOTHERME

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



Ce procédé sert à compenser les chaleurs des réactions endothermiques du vaporéformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle avec de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bars et

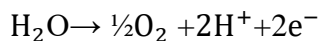
température de 900 à 1100 °C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz obtenu est : 68% H₂, 20% CO, 10% CO₂, 5% de CH₄ et 5% de N₂

4.3 PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR DÉCOMPOSITION D'EAU

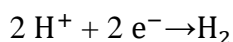
4.3.1 ELECTROLYSE DE L'EAU

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

À l'anode: oxydation avec émission d'électrons :



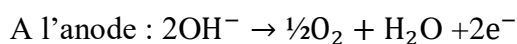
À la cathode: réduction avec capture d'électrons :



4.3.2 DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES D'ÉLECTROLYSEURS

4.3.2.1 ELECTROLYSEURS ALCALINS

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques tel que le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle. Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH⁻) et potassium (K⁺). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :



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

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

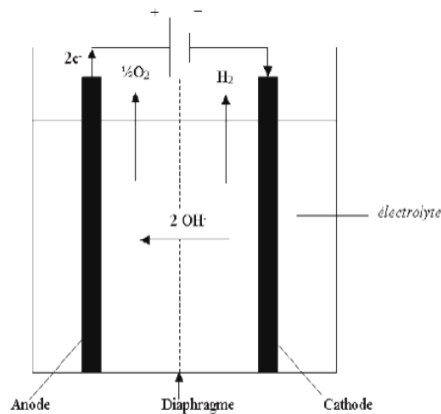


Figure 4.1: Principe de l'électrolyse alcaline.

4.3.3 PHOTOLYSE DE L'EAU

La photolyse de l'eau est le procédé qui consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène par l'effet de la lumière. Sa mise en œuvre s'opère par éclairage d'un photocatalyseur à semi-conducteur (comme dioxyde de titane TiO_2 et Arséniure de gallium, AsGa), immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau. Ces semi-conducteurs fournissent la tension suffisante pour la décomposition de l'eau mais ils n'absorbent qu'une partie du spectre lumineux et le rendement de conversion reste faible. Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption lumineuse. Cette amélioration peut être obtenue par modification de la structure du semi-conducteur ou par couplage avec des structures photosensibles comme des films colorants qui absorbent une partie plus large du spectre lumineux.

4.4 PRODUCTION D'HYDROGÈNE A PARTIR DES ENERGIES RENOUVELABLES

4.4.1 SOLAIRE THERMIQUE HAUTE TEMPERATURE

Cinq méthodes thermo-chimiques de production d'hydrogène solaire sont représentées dans la Figure 4.4. Cette figure montre le processus de la thermolyse solaire et les cycles thermo-chimiques solaires, la fissuration des combustibles fossiles par l'énergie solaire, et une

combinaison de combustibles fossiles avec de l'eau pour le reformage et la gazéification solaire. Toutes ces techniques impliquent des réactions endothermiques qui font usage à un rayonnement solaire concentré en tant que source d'énergie de chaleur afin de faire fonctionner des processus à haute température.

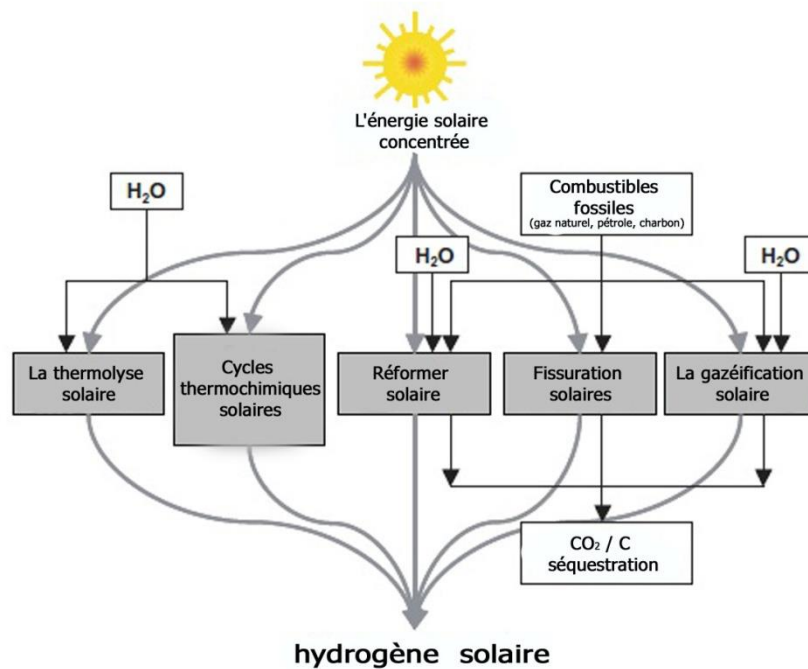
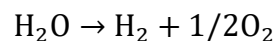


Figure 4.4 : Cinq itinéraires thermochimiques pour la production d'hydrogène solaire.

4.4.1.1 HYDROGÈNE À PARTIR DE L'EAU PAR THERMOLYSE SOLAIRE

La dissociation thermique de l'eau en une seule étape est appelé thermolyse,



Bien qu'elle soit conceptuellement simple, la réaction ci-dessus a été entravée par la nécessité d'une source de chaleur à haute température au-dessus de 2500 K pour atteindre un degré raisonnable de la dissociation, et par la nécessité d'une technique efficace pour séparer le H₂ et le O₂ pour éviter de se retrouver avec un mélange explosif. Parmi les idées proposées pour séparer le gaz H₂ à partir des produits de séparation sont les processus de diffusion et d'électrolyse. Les membranes semi-perméables basées sur le ZrO₂ et d'autres matériaux à haute

température ont été testés jusqu'à 2500 K mais ces céramiques ne réussissent généralement pas à résister aux chocs thermiques sévères qui se produisent souvent lorsque l'on travaille sous un flux de haute irradiation solaire. Ces techniques sont simples et réalisables, mais le refroidissement du réacteur introduit souvent une baisse significative du rendement exergetique et produit un mélange gazeux explosif. En outre, les températures très élevées exigées par le processus poussent les matériaux à la limite de leurs champs de fonctionnement et peuvent conduire à des dommages significatifs.

4.4.1.2 HYDROGÈNE À PARTIR DE L'EAU PAR CYCLES THERMOCHIMIQUES SOLAIRES

Les cycles thermochimiques de dissociation de l'eau étaient inventés pour contourner le problème de la séparation de la molécule de l'eau directement en H₂ et O₂ et permettent en outre de fonctionner à des températures relativement modérées. Des études antérieures réalisées concernant la dissociation de la molécule H₂O par des cycles thermochimiques ont été surtout caractérisée par l'utilisation de la chaleur industrielle à des températures inférieures à 1200 K, disponibles à partir des rejets de l'énergie thermique des centrales nucléaires et autres sources thermiques. Ces cycles nécessitent plusieurs étapes (plus de deux) et leur efficacité est réduite à cause des transferts de la chaleur et aux produits de séparation dans chaque étape.

Ces dernières années, des progrès significatifs ont été accomplis dans le développement des systèmes optiques pour la concentration solaire à grande échelle, capable d'atteindre des températures de plus de 2500 K. De tel flux de rayonnement permette la conversion de l'énergie solaire thermique nécessaire pour la réalisation des cycles thermochimiques à deux étapes utilisant des réactions d'oxydo-réduction. Si M représente un métal, le M_xO_y correspond au métal oxydé. Premièrement, l'étape endothermique est représentée par la dissociation thermique solaire du métal oxydé. La seconde étape, (non-solaire) est exothermique représenté par l'hydrolyse du métal pour former l'hydrogène et l'oxyde métallique correspondant.



La séparation de H_2 et O_2 est formée par plusieurs étapes, nécessitant une haute température. L'un des couples oxido-redox (l'oxyde métallique) les plus favorables est vraisemblablement le couple redox ZnO / Zn pour le cycle former de deux étapes. Plusieurs aspects chimiques de la dissociation thermique de ZnO ont été étudiés.

La condensation de la vapeur de zinc en présence de l'oxygène O_2 par cristallisation fractionnée dans un four tubulaire à gradient de température est étudiée. L'oxydation de Zn est un procédé hétérogène, $Zn(g)$ et O_2 peuvent coexister dans un état métastable. Alternativement, les méthodes électrothermiques pour la séparation du zinc sous forme de gaz $Zn(g)$ et de l'oxygène O_2 à haute température ont été mises au point pour la première fois, des expériences des réacteurs à petite échelle montrent que cela est faisable. En outre la séparation à haute-température permet la récupération de la chaleur sensible et latente des produits. Différents tests expérimentaux sur la dissociation de ZnO ont été effectués dans des fours solaires [22].

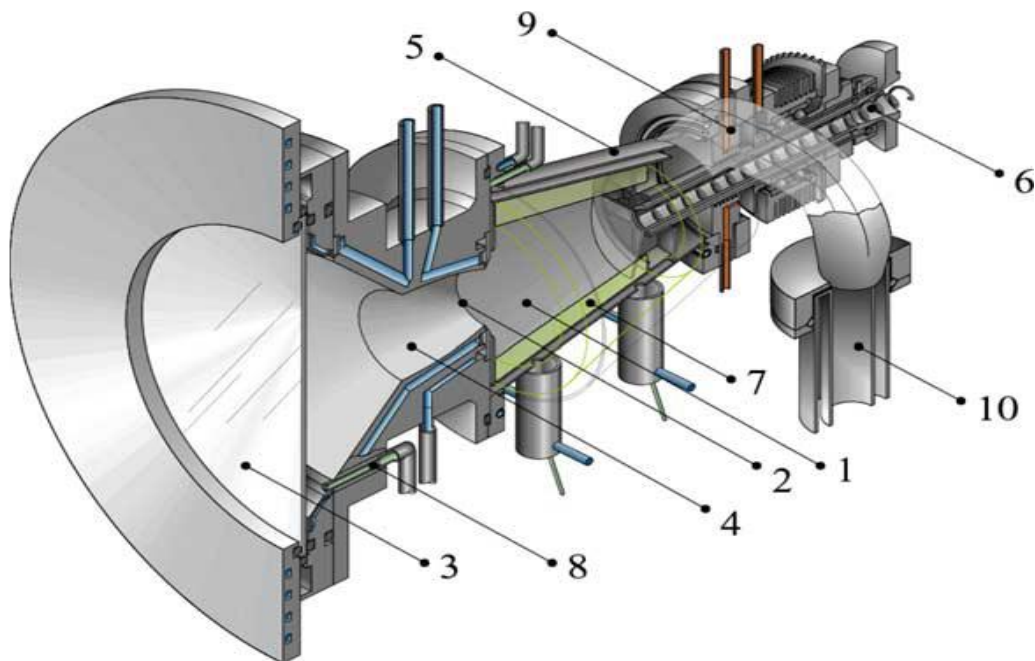


Figure 4.5. Schéma du réacteur solaire à cavité rotative conçu pour la dissociation thermique de l'oxyde de zinc (ZnO) au zinc (Zn), oxygène (O_2) à 2300 K.

La figure 4.5 montre la configuration schématique d'un réacteur chimique solaire qui dispose d'un récepteur à cavité à fenêtré rotative qui détiens les particules de ZnO par la force centrifuge. Ce réacteur consiste à un récepteur à cavité conique et rotative (#1) qui contient une ouverture (#2) pour l'accès des rayons solaires concentrés à travers une fenêtré en quartz (#3). La concentration de la radiation solaire est élevée davantage par l'ajout d'un Cylindro-parabolique (#4) en face de l'ouverture. La fenêtré et le Cylindro-parabolique sont refroidies par l'eau et sont insérés dans un cône non rotatif (#5). Les particules ZnO sont en continu alimentés par l'entremise d'une vice à poudre localisée à l'arrière du réacteur (#6).

4.4.2 PHOTO VOLTAIQUE PHOTO ELECTROLYSE

La production d'hydrogène à partir du photovoltaïque repose sur la conversion directe de l'énergie solaire en électricité, utilisée ensuite pour alimenter un électrolyseur qui décompose l'eau en hydrogène et oxygène. Cette approche s'inscrit dans la transition énergétique, car elle valorise une ressource renouvelable et abondante, tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre. L'hydrogène produit est dit « vert », car il ne génère pas de CO₂, contrairement à celui issu des énergies fossiles. Cette technologie présente un double avantage : stocker l'énergie solaire intermittente sous forme d'hydrogène et offrir un vecteur énergétique polyvalent pour l'industrie, la mobilité et le chauffage. Cependant, les coûts élevés des électrolyseurs et la faible efficacité globale du processus constituent encore des freins à son déploiement à grande échelle. Des avancées sont en cours dans le domaine des matériaux, de la réduction du coût des panneaux solaires et de l'optimisation des systèmes d'électrolyse. À long terme, l'association photovoltaïque-électrolyse apparaît comme une solution prometteuse pour atteindre les objectifs de neutralité carbone et diversifier le mix énergétique mondial.

4.4.3 GAZÉIFICATION ET LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et en monoxyde de carbone. Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. De l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification. La pyrolyse de la biomasse produit un liquide appelé biohuile.

Il contient une gamme étendue de composants qui peut être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables. Cependant, à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur, comme les résines phénoliques, et de l'hydrogène.

4.5 CONCLUSION

Bien que l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, représentant environ les trois quarts de toute la matière, l'hydrogène libre est rare. L'hydrogène doit être produit à partir d'autres combustibles tels que gaz naturel ou de l'eau par électrolyse en consommant de l'électricité. Par conséquent, l'hydrogène devrait être qualifié de vecteur d'énergie plutôt que de source d'énergie

CHAPITRE 5:**MODELISATION DES PILES A COMBUSTIBLE****5.1 INTRODUCTION**

Sur la base des premier et deuxième principes de la thermodynamique, nous pouvons écrire des règles pour préciser comment l'énergie peut être transférée d'une forme à une autre. Ces règles sont appelées potentiels thermodynamiques. On connaît déjà un potentiel thermodynamique : l'énergie interne qui représente le potentiel d'un système.

5.2 GRANDEURS STANDARD DE REACTION

On combine les résultats des deux principes de la thermodynamique afin d'arriver à une équation de l'énergie interne basée sur la variation de deux variables indépendantes, l'entropie S et le volume V :

$$dU = TdS - PdV \quad 5.17$$

On peut tirer des relations importantes à partir de la relation précédente

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T \quad 5.18$$

Et :

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -P \quad 5.19$$

Donc : $U = f(S, V)$

Un nouveau potentiel thermodynamique sera défini en utilisant les paramètres P et T symbolisés par G , $G = f(P, T)$. En utilisant la transformée de Legendre,

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS}\right)_V S - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V \quad 5.20$$

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad 5.21$$

La fonction G est appelée l'énergie libre de Gibbs.

$$dG = d(U - TS + PV) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

puisque : $dU = TdS - PdV$

donc :

$$dG = -SdT + VdP \quad 5.22$$

Ainsi, l'énergie libre de Gibbs n'est rien de plus qu'une description thermodynamique d'un système qui dépend de T et P au lieu de S et V.

On peut définir un troisième potentiel qui est l'enthalpie H suivant la même méthode,

$$H = U - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S \quad V = U + PV \quad 5.23$$

$$dH = d(U+PV) = dU + PdV + VdP$$

$$\text{puisque : } dU = TdS + PdV$$

donc :

$$dH = TdS - VdP \quad 5.24$$

Jusqu'à présent, nous avons défini trois potentiels thermodynamiques : U(S, V), H(S, p) et G(T, p). La définition d'un quatrième et dernier potentiel thermodynamique dépendant de la température et du volume, F(T, V), complète la symétrie :

$$F = U - TS \quad 5.25$$

$$dF = -SdT - PdV \quad 5.26$$

La fonction F est l'énergie libre de Helmholtz.

Jusqu'à présent, nous avons étudié deux fonctions d'état qui caractérisent les aspects énergétiques d'un système. Il y a bien sûr l'énergie interne U qui est simplement l'énergie totale du système. L'énergie interne est d'une importance primordiale car elle est conservée ; plus précisément, son changement est contrôlé par le premier principe. Un deuxième type de quantité d'énergie est l'enthalpie $H = U + P V$ qui est l'énergie nécessaire/produite lors de la création/destruction du système de volume V dans un environnement à une pression fixe P. Le terme P V représente le travail effectué sur/par l'environnement. L'enthalpie est également l'observable dont le changement correspond au transfert de chaleur au cours d'un processus isobare.

Nous en présentons ici deux : l'énergie libre de Helmholtz et l'énergie libre de Gibbs. Tout comme l'enthalpie peut être utilisée pour caractériser la chaleur, les énergies libres peuvent être utilisées pour caractériser les aspects du travail. Tout comme l'entropie est maximisée pour les

systèmes fermés par les processus de relaxation, les énergies libres sont minimisées pour les types de processus appropriés.

5.3 FORCES ELCTROMOTRICES

Maintenant que nous savons comment calculer dG , nous pouvons déterminer le potentiel de travail d'un électrolyseur. Trouvons la quantité maximale de travail électrique que peut être consommée.

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp \quad 5.29$$

Comme nous l'avons fait précédemment, nous pouvons insérer dans cette équation l'expression de dU basée sur le premier principe de la thermodynamique. Cependant, cette fois, le terme de travail en dU sera élargi pour inclure à la fois les travaux mécaniques et les travaux électriques :

$$dU = TdS - dW$$

ce qui donne

$$= T dS - (p dV + dW_{\text{élec}}) \quad 5.30$$

$$dG = -S dT + V dp - dW_{\text{elec}} \quad 5.31$$

Pour un processus à température et à pression constante ($dT, dp = 0$), cela se réduit à

$$dG = -dW_{\text{élec}} \quad 5.32$$

Ainsi, le travail électrique maximum qu'un système peut effectuer dans un processus à température et pression constantes est donné par une différence négative de l'énergie libre de Gibbs pour ce processus.

Encore une fois, rappelez-vous que l'hypothèse de température et de pression constantes utilisée ici n'est pas vraiment aussi restrictive qu'il y paraît. La seule limitation est que la température et la pression ne varient pas pendant le processus de réaction. Étant donné que les électrolyseurs fonctionnent généralement à température et pression constantes, cette hypothèse est raisonnable. Il est important de réaliser que l'expression dérivée ci-dessus est valable pour différentes valeurs de température et de pression tant que ces valeurs ne changent pas au cours de la réaction.

5.4 TENSION

Étant donné que les enthalpies de réaction sont principalement associées à la reconfiguration des liaisons chimiques au cours d'une réaction, elles peuvent être calculées en considérant les différences d'enthalpie de liaison entre les réactifs et les produits. Les valeurs d'enthalpie de réaction sont normalement calculées en calculant les différences d'enthalpie de formation entre les réactifs et les produits.

Une formation d'État standard l'enthalpie $\Delta\hat{h}_f^0(i)$ indique la quantité d'enthalpie nécessaire pour former 1 mole d'espèce chimique i à STP de l'espèce de référence. Pour une réaction générale



où A et B sont des réactifs ; M et N sont des produits ; et a, b, m, n représentent le nombre de moles de A, B, M et N, respectivement ; $\Delta\hat{h}_0$ peut être calculé comme :

$$\Delta\hat{h}_{\text{rea}}^0 = [m \Delta\hat{h}_f^0(M) + n \Delta\hat{h}_f^0(N)] - [a \Delta\hat{h}_f^0(A) + b \Delta\hat{h}_f^0(B)] \quad 5.28$$

Ainsi, l'enthalpie de réaction est calculée à partir de la différence entre les enthalpies pondérées molaires du réactif et de la formation du produit. Notez que les changements d'enthalpie (comme tous les changements d'énergie) sont calculés sous la forme d'un état final-état initial, ou en d'autres termes, de produits-réactifs. Une expression analogue à l'équation précédente peut être écrite pour l'entropie de l'état standard d'une réaction, $\Delta\hat{s}_f^0$, en utilisant les valeurs d'entropie standards \hat{s}^0 pour les espèces participant à la réaction.

5.5 PUISSANCE

Maintenant que nous savons comment calculer dG, nous pouvons déterminer le potentiel de travail d'un électrolyseur. Trouvons la quantité maximale de travail électrique que peut être consommée.

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp \quad 5.29$$

Comme nous l'avons fait précédemment, nous pouvons insérer dans cette équation l'expression de dU basée sur le premier principe de la thermodynamique. Cependant, cette fois, le terme de travail en dU sera élargi pour inclure à la fois les travaux mécaniques et les travaux électriques :

$$dU = TdS - dW$$

ce qui donne

$$= T dS - (p dV + dW_{\text{elec}}) \quad 5.30$$

$$dG = -S dT + V dp - dW_{\text{elec}} \quad 5.31$$

Pour un processus à température et à pression constante ($dT, dp = 0$), cela se réduit à

$$dG = -dW_{\text{elec}} \quad 5.32$$

Ainsi, le travail électrique maximum qu'un système peut effectuer dans un processus à température et pression constantes est donné par une différence négative de l'énergie libre de Gibbs pour ce processus.

Encore une fois, rappelez-vous que l'hypothèse de température et de pression constantes utilisée ici n'est pas vraiment aussi restrictive qu'il y paraît. La seule limitation est que la température et la pression ne varient pas pendant le processus de réaction. Étant donné que les électrolyseurs fonctionnent généralement à température et pression constantes, cette hypothèse est raisonnable. Il est important de réaliser que l'expression dérivée ci-dessus est valable pour différentes valeurs de température et de pression tant que ces valeurs ne changent pas au cours de la réaction.

5.6 DEBIT DES REACTIFS

L'eau liquide peut être dissociée en ses composants élémentaires ; l'hydrogène et l'oxygène selon les réactions suivantes :



Dans des conditions standards de température et de pression ($T^\circ = 298 \text{ K}$, $P^\circ = 1 \text{ bar}$), l'eau est liquide et H_2 et O_2 sont gazeux. Les changements d'enthalpie, d'entropie et d'énergie libre de Gibbs sont respectivement :

$$\Delta H^\circ_{\text{d}} (\text{H}_2\text{O} (l)) = +285.840 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{d}} (\text{H}_2\text{O} (l)) = +163.15 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

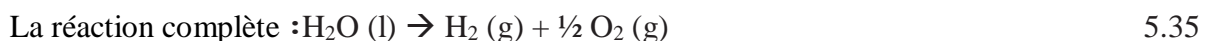
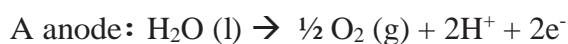
$$\Delta G^\circ_{\text{d}} (\text{H}_2\text{O} (l)) = \Delta H^\circ_{\text{d}} (\text{H}_2\text{O} (l)) - T \Delta S^\circ_{\text{d}} (\text{H}_2\text{O} (l)) = +237.22 \text{ kJmol}^{-1}$$

L'électrolyse de l'eau peut être effectuée à différentes températures de fonctionnement. La question est : quelle est la meilleure température ? À n'importe quelle température de fonctionnement T , $\Delta H(T)$ est la quantité totale d'énergie nécessaire pour dissocier 1 mole d'eau, $\Delta G(T)$ est la quantité de travail électrique nécessaire et $T \cdot \Delta S(T)$ est la chaleur demandée. La relation suivante est satisfaite :

$$\Delta H(T,1) = \Delta G(T,1) + T \cdot \Delta S(T,1) \quad 5.34$$

Une température de fonctionnement plus élevée facilite la dissociation de l'eau en diminuant la tension d'électrolyse. À température ambiante, 15 % de l'énergie totale nécessaire à l'électrolyse de l'eau provient de la chaleur et 85 % de l'électricité. À 1 000 °C, un tiers provient de la chaleur et deux tiers de l'électricité. C'est pourquoi l'électrolyse de l'eau à haute température est intéressante lorsque la chaleur est disponible : l'électrolyse nécessite moins d'électricité (qui coûte plus cher que la chaleur).

La thermodynamique nous dit que la réaction de dissociation de l'eau est une transformation non spontanée. Cependant, il peut être piloté de l'extérieur en fournissant de l'énergie au système, par exemple de l'électricité. L'outil nécessaire pour effectuer cette opération est appelé électrolyseur. Un électrolyseur contient au moins une cellule d'électrolyse. Une électrolyse comporte deux électrodes (conducteur électronique) placées face à face et séparées par une fine couche de conducteur ionique (l'électrolyte). Dans les cellules d'électrolyse de l'eau, un travail électrique est fourni à la cellule pour diviser les molécules d'eau en hydrogène et oxygène gazeux. Les réactions des demi-cellules (et les mécanismes associés) dépendent du pH de l'électrolyte. La division de l'eau se produit au niveau de chaque électrode selon les réactions suivantes :



Dans les milieux aqueux, les protons formés à l'anode dégagant de l'oxygène sont solvatés pour former des ions hydronium H_3O^+ . En raison du champ électrique défini à travers la cellule, les espèces H_3O^+ migrent à travers la couche d'électrolyte jusqu'à la cathode où elles sont réduites en hydrogène moléculaire tandis que des molécules d'eau solvates sont libérées. En

termes de bilan massique, il y a une consommation nette de molécules d'eau à l'anode et une production de gaz à chacune des interfaces deux électrodes/électrolyte. Du point de vue énergétique et selon le premier principe de la thermodynamique, la quantité d'électricité nécessaire à l'équilibre pour diviser 1 mole d'eau selon l'équation 5.33 est égale à la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG_d de la réaction de dissociation de l'eau.

$$\Delta G_d - nFE = 0 \text{ where } \Delta G_d > 0 \quad 5.36$$

où $n = 2$ est le nombre d'électrons échangés lors de la division électrochimique d'une molécule d'eau ; $F \approx 96485 \text{ C mol}^{-1}$ est la constante de Faraday, c'est-à-dire la charge électrique de 1 mole d'électrons ; et E (en volts) est la tension d'électrolyse à énergie libre associée à la réaction 5.33. ΔG_d (en J mol^{-1}) est le changement d'énergie libre associé à la réaction 5.33.

pour une transformation réalisée à température et à pression constante on peut écrire:

$$\Delta G_d(T,P) = \Delta H_d(T,P) - T\Delta S_d(T,P) > 0 \quad 5.37$$

L'énergie électrique E , nécessaire à l'électrolyse est définie comme :

$$E(T,P) = \Delta G_d(T,P) / nF \quad 5.38$$

Les tensions d'électrolyse de référence sont généralement calculées dans des conditions standards de température ($T^\circ = 298 \text{ K}$) et de pression ($P^\circ = 1 \text{ bar}$). L'eau est liquide, H_2 et O_2 sont gazeux et les changements d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie standard pour la réaction (2.7) sont :

$$\Delta G_d(\text{H}_2\text{O}(l)) = 237.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 237220 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \rightarrow E = 237220 / (2 \times 96485) = 1.2293 \text{ V}$$

5.7 RENDEMENT

Une pile à combustible convertit l'énergie chimique de l'hydrogène en électricité. Comme une pile à combustible n'est pas limitée par le rendement de Carnot, les valeurs du tableau 10-1 représentent les limites supérieures de l'électricité produite par une pile à hydrogène. Une pile à combustible produit une quantité d'électricité inférieure au maximum ; son rendement selon le second principe peut donc s'exprimer ainsi :

$$\eta_{PAC II} = \frac{W_{réel}}{W_{idéal}} = \frac{W_{réel}}{W_{max}} = \frac{W_{réel}}{\Delta \bar{g}}$$

De même, le premier principe, ou rendement thermique, d'une pile à combustible peut être exprimé comme le rapport entre le travail réel produit et la différence d'enthalpie entre les réactifs et les produits. Autrement dit,

$$\eta_{PAC I} = \frac{w_{réel}}{\Delta \bar{h}}$$

Ici, le dénominateur représente le pouvoir calorifique du combustible si la réaction de la pile à combustible se produit de manière isotherme à 25 °C. Le rendement maximal selon le premier principe d'une pile à combustible hydrogène-oxygène peut être exprimé comme suit :

$$\eta_{PAC I max} = \frac{w_{max}}{\Delta \bar{h}} = \frac{\Delta \bar{g}}{\Delta \bar{h}} = \frac{\Delta g}{\Delta h}$$

Notez que le paramètre avec une barre au-dessus est la quantité par unité de mole et le paramètre sans barre au-dessus est la quantité par unité de masse. Par exemple, l'unité pour g est kJ/kmol et celle pour g est kJ/kg. Le rendement maximal selon la première loi d'une pile à combustible hydrogène-oxygène à 25 °C est déterminé comme étant :

$$\eta_{PAC I max} = \frac{\Delta g}{\Delta h} = \frac{\Delta g}{PCI} = \frac{113390}{120000} = 0.94 = 94\%$$

En utilisant le pouvoir calorifique supérieur et la fonction de formation de Gibbs pour l'eau liquide, l'efficacité maximale selon la première loi devient :

$$\eta_{PAC I max} = \frac{\Delta g}{\Delta h} = \frac{\Delta g}{PCS} = \frac{117650}{141800} = 0.83 = 83\%$$

Il convient de noter que la pile à combustible présente un rendement maximal de premier principe (94,5 %) supérieur à celui basé sur le pouvoir calorifique inférieur (83,0 %). Ce potentiel de rendement élevé est la principale raison de son grand succès.

Le rendement idéal de premier principe d'une pile à combustible peut également être exprimé ainsi :

$$\eta_{PAC I max} = \frac{w_{max}}{\Delta \bar{h}} = \frac{\Delta \bar{g}}{\Delta \bar{h}} = 1 - \frac{T\Delta \bar{s}}{\Delta \bar{h}} = 1 - \frac{T\Delta s}{\Delta h} = 1 - \frac{q_{rev}}{\Delta h}$$

Ici, q_{rev} représente la chaleur rejetée lors du fonctionnement isotherme (à température constante) d'une pile à combustible idéale. Cette chaleur rejetée peut potentiellement être utilisée à d'autres fins utiles, comme le chauffage.

5.8 DIMENSIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE

Le dimensionnement d'une installation à piles à combustible (PAC) dépend de plusieurs facteurs clés liés à l'application visée (résidentielle, industrielle, mobilité...), au type de pile utilisé (PEMFC, SOFC, etc.), et aux besoins énergétiques (puissance électrique et/ou thermique). Voici une démarche structurée pour effectuer ce dimensionnement :

5.8.1 DEFINIR LES BESOINS ENERGETIQUES

Il faut connaître :

- Puissance électrique nécessaire (P en watts ou kW)
- Durée de fonctionnement (t en heures)
- Énergie totale demandée E :

$$E = P \cdot t \text{ (en Wh ou kWh)}$$

Exemple :

- Puissance requise : 2 kW
- Durée : 5 heures
- Énergie demandée : 10 kWh

5.8.2 CHOISIR LE TYPE DE PILE A COMBUSTIBLE

Selon l'application :

Type de PAC	Température	Carburant	Application typique
PEMFC	60-80°C	Hydrogène	Résidentiel, mobilité
SOFC	600-1000°C	H ₂ , CH ₄	Industriel, cogénération
PAFC	~200°C	H ₂	Industriel
MCFC	~650°C	H ₂ , CH ₄	Cogénération

5.8.3 CALCUL DE L'HYDROGENE REQUIS

On utilise la réaction :



$$1 \text{ mole d'H}_2 \text{ (2 g)} \rightarrow 237 \text{ kJ} \approx 0,066 \text{ kWh}$$

Donc :

$$m_{\text{H}_2} = E \times 2 / 0,066 \text{ (en g)}$$

Ou plus simplement :

$$m_{\text{H}_2}(\text{kg}) = E(\text{kWh}) / 33.33$$

Exemple :

Pour 10 kWh :

$$m_{\text{H}_2} = 10 / 33.33 \approx 0,3 \text{ kg}$$

5.8.4. CHOISIR LA TAILLE DE LA PILE (PUISSANCE NOMINALE)

La pile doit fournir la puissance demandée :

- Choisir une pile de $P =$ puissance max requise
- Tenir compte d'un coefficient de sécurité ($\sim 20\%$)

Exemple :

Besoin de 2 kW \rightarrow choisir une pile de 2,4 kW

5.8.5. GESTION THERMIQUE ET AUXILIAIRES

La pile produit de la chaleur \rightarrow système de refroidissement nécessaire. Il faut aussi :

- Contrôleurs électroniques
- Régulateur de tension

- Convertisseur DC/AC (si besoin)

5.8.6. STOCKAGE D'HYDROGENE

Solutions :

- Bouteilles à haute pression (350–700 bar)
- Hydrures métalliques
- Stockage liquide ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Choisir en fonction :

- Du volume disponible
- De la sécurité
- Du budget

5.8.7. BILAN GLOBAL

À calculer :

- Masse et volume du système complet
- Rendement global (pile + auxiliaires)
- Autonomie
- Coût estimé

5.8.8 RESUME DU DIMENSIONNEMENT

Élément	Valeur
Puissance requise	2 kW
Durée de fonctionnement	5 h
Énergie totale	10 kWh
Type de pile	PEMFC
Masse H ₂ requise	0,3 kg
Taille pile à combustible	2,4 kW
Système auxiliaire	Oui
Stockage H ₂	Pression ou autre

5.9 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche méthodique de la modélisation d'une pile à combustible, en mettant en évidence les principes physiques, chimiques et thermodynamiques qui régissent son fonctionnement. La modélisation permet non seulement de mieux comprendre le comportement interne de la pile, mais aussi d'optimiser ses performances en fonction des conditions d'utilisation. Grâce aux équations développées et aux différents paramètres pris en compte, il est désormais possible de simuler les réponses électriques, thermiques et dynamiques de la pile, ouvrant ainsi la voie à une intégration plus efficace dans des systèmes énergétiques complexes. Cette modélisation constitue une étape essentielle dans le processus de conception, de contrôle et d'amélioration des systèmes à pile à combustible.

CHAPITRE 6

RISQUES LIÉS A LA PRODUCTION ET LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

6.1 INTRODUCTION

La production et le stockage de l'hydrogène comportent plusieurs risques, en raison de ses propriétés physico-chimiques particulières. Voici une synthèse claire et structurée des principaux risques ainsi que des mesures de prévention associées.

6.2 RISQUES LIÉS A L'INFLAMMATION ET L'EXPLOSION

6.2.1 RISQUE D'EXPLOSION

L'hydrogène est extrêmement inflammable (plage d'explosivité : 4 % à 75 % en volume dans l'air). Il s'enflamme facilement à basse énergie d'allumage (~0,02 mJ). Il est invisible à l'œil nu sa flamme est pâle ou incolore, ce qui rend les incendies difficiles à détecter. Son point éclair n'est pas défini car c'est un gaz très volatile. Sa température d'auto-inflammation est au alentour de 500°C.

L'hydrogène est le plus petit atome, donc il est hautement diffusif, il peut fuir à travers des microfissures ou des joints inadaptés. Inodore, incolore, et non toxique cela rend les fuites très difficiles à détecter sans les moyens appropriés tel que les détecteurs d'hydrogène. En cas de fuite dans un espace clos, un mélange explosif peut se former. Si le gaz est stocké à haute pression (jusqu'à 700 bar), les contenants peuvent éclater

L'hydrogène liquide est stocké à -253°C, le risque de brûlures par le froid est très probable. En cas d'évaporation rapide, une explosion du réservoir est très envisageable.

L'hydrogène avec les conditions de stockage extrêmes (pression très élevée et température très basse) peut fragiliser les propriétés des métaux des bacs de stockage ce qui provoque des fuites, et cela peut engendrer facilement des explosions ou des incendies graves.

6.2.2 MESURES DE PRÉVENTION ET DE SÉCURITÉ

a. Détection et ventilation

- Installation de détecteurs d'hydrogène (seuils bas).
- Systèmes de ventilation naturelle ou forcée pour éviter l'accumulation.
- Éviter les espaces confinés ou mal ventilés.

b. Matériaux et équipements adaptés

- Utiliser des matériaux compatibles avec l'hydrogène (inox, composites, etc.).
- Composants certifiés (tuyaux, valves, joints, etc.).
- Stockage en bonbonnes homologuées (ISO 11119, ISO 9809).

c. Contrôle de pression et dispositifs de sécurité

- Soupapes de sécurité, disques de rupture, capteurs de pression.
- Réservoirs avec enceinte de protection thermique et mécanique.

d. Maîtrise des sources d'allumage

- Matériel électrique antidéflagrant.
- Éviter les étincelles, surfaces chaudes, charges électrostatiques.

e. Formation et procédures

- Formation du personnel à la **manipulation sûre de l'hydrogène**.
- Procédures d'urgence (évacuation, arrêt d'urgence, extinction).
- Simulations d'incident.

Parmi les gaz les très dangereux est le Knallgas ou Le gaz oxhydrique, également appelé *oxhydrogène* ou HHO en anglais , est un mélange explosif d'hydrogène (H₂) et d'oxygène (O₂) . Au contact d'une flamme nue (braises ou étincelles), la réaction dite oxhydrique se produit. Un mélange prêt à l'emploi d'hydrogène et d'oxygène dans un rapport molaire de 2:1 est explosif même en faible quantité. En revanche, si seul l'hydrogène est utilisé comme produit de départ et mélangé à de l'air à pression atmosphérique, la fraction volumique d'hydrogène doit être comprise entre 18 et 76 vol . Si ces valeurs limites sont dépassées ou inférieures, aucune explosion / détonation ne se produit. Les mélanges

d'air et de 4 à 18 vol. % d'hydrogène maximum sont également inflammables, mais non explosifs. Une flamme oxydrique continue peut être obtenue par une combustion contrôlée au niveau d'une buse de mélange explosions dues au mélange H₂/O₂ (ex. laboratoires mal ventilés).

Il existe deux exemples d'incidents passés

- **Hindenburg (1937)** : célèbre explosion de dirigeable gonflé à l'hydrogène.
- **Norvège (2019)** : explosion d'une station de ravitaillement H₂ → problème de valve haute pression.

6.2.3 RISQUES LIES A LA PRODUCTION

Ces risques dépendent de la méthode utilisée pour produire de l'hydrogène comme exemple ; l'électrolyse, le vaporeformage, la biomasse, gazéification etc....

a) Haute pression et température

- Production souvent sous pression ou à haute température → risque d'éclatement ou de brûlure en cas de fuite.
- Les équipements doivent résister à la fragilisation par l'hydrogène (hydrogen embrittlement) qui peut fissurer les métaux.

b) Sous-produits dangereux

- Vaporeformage : émissions de CO₂, CO toxique.
- Gazéification : production possible de goudrons, NO_x, particules fines.

6.2.4 RISQUES LIES AU STOCKAGE

Le stockage peut se faire sous forme gazeuse sous pression, liquéfiée à très basse température ou dans des matériaux solides (hydrures).

a) Gaz comprimé (200–700 bars)

- Risque d'explosion en cas de rupture du réservoir.
- Fuites sous forte pression engendre des jets violents pouvant s'enflammer.
- Fragilisation des matériaux avec le temps.

b) Hydrogène liquide (-253 °C)

- Risque de brûlures cryogéniques en contact direct.
- Forte évaporation implique une accumulation de gaz inflammable.
- Consommation d'énergie importante pour maintenir la basse température.

c) Stockage solide (hydrures métalliques)

- Réaction exothermique lors de la libération d'hydrogène.
- Risques chimiques liés aux matériaux absorbants (certains sont toxiques ou instables).

6.2.5 RISQUES ENVIRONNEMENTAUX ET SANITAIRES

- Asphyxie : en forte concentration, l'hydrogène déplace l'oxygène de l'air cela cause une hypoxie dans les espaces confinés.
- Impacts indirects : si la production utilise des combustibles fossiles, il y a émission de gaz à effet de serre.
- Pollution sonore : certains procédés et compresseurs sont bruyants.

Le tableau 6.1, synthétise les risques liés à la production et au stockage de l'hydrogène :

Risque	Causes principales	Conséquences possibles	Mesures de prévention
Inflammation	- Mélange air/H ₂ dans la plage d'inflammabilité (4–75 %) - Étincelles électriques ou décharges électrostatiques - Surfaces chaudes	- Incendie localisé - Brûlures aux personnes - Dégâts matériels	- Ventilation efficace - Mise à la terre des équipements - Utilisation de matériel antidéflagrant
Explosion	- Accumulation d'H ₂ dans un espace confiné - Allumage du mélange par une source d'énergie - Pression élevée dans les réservoirs	- Onde de choc destructrice - Destruction d'installations - Blessures graves voire mortelles	- Surveillance continue (capteurs H ₂) - Conception d'installations avec événements d'explosion - Entretien régulier des réservoirs et conduites
Fuites	- Défauts d'étanchéité (joints, vannes, raccords) - Microfissures dans les réservoirs ou tuyauteries - Haute diffusivité de l'H ₂	- Risque d'inflammation ou d'explosion - Perte de produit - Pollution indirecte (production d'H ₂ non verte)	- Tests d'étanchéité réguliers - Utilisation de matériaux compatibles avec l'H ₂ - Systèmes de détection rapide
Surpression / rupture d'équipement	- Surchauffe - Défaillance des soupapes de sécurité - Chocs mécaniques	- Rupture brutale du réservoir - Projection de fragments - Dégagement soudain de grandes quantités d'H ₂	- Soupapes de décharge calibrées - Contrôle de la température et de la pression - Inspection périodique
Brûlures invisibles	- Flamme d'hydrogène quasi invisible à l'œil nu	- Blessures graves aux personnes proches sans qu'elles détectent la flamme	- Détecteurs de flamme spécifiques à l'H ₂ - Signalisation et zones interdites

Le tableau 6.2 résume les principaux risques liés à la production et au stockage de l'hydrogène, avec leurs mesures de prévention :

Étape	Risque principal	Description	Mesures de prévention
Production	Inflammabilité / explosion	Mélange H ₂ -air explosif (4–75 %) et flamme invisible	Ventilation efficace, détecteurs H ₂ , suppression des sources d'étincelles, zones ATEX
	Fuites	Diffusion rapide à travers joints et microfissures	Inspection régulière, joints et soudures adaptés, capteurs de fuite
	Haute pression / température	Risque d'éclatement, brûlures, fragilisation des métaux	Matériaux résistants à l'hydrogène, soupapes de sécurité, maintenance préventive
	Sous-produits dangereux	CO ₂ , CO, NO _x selon procédé	Filtration, traitement des gaz, respect des limites d'émission
Stockage gaz comprimé	Explosion par rupture	Rupture de réservoir haute pression (200–700 bar)	Réservoir certifié, soupapes, inspection périodique
	Jet enflammé	Fuite sous pression → inflammation	Systèmes de décompression sécurisés, éloignement des zones sensibles
Stockage liquide	Brûlures cryogéniques	Contact à -253 °C	Équipements de protection individuelle (gants, visières), formation
	Boil-off gas	Évaporation → accumulation H ₂	Systèmes d'évacuation, ventilation permanente
Stockage solide (hydrures)	Réaction exothermique	Dégagement de chaleur lors de la libération d'H ₂	Contrôle de température, système de refroidissement
Santé et environnement	Asphyxie	Déplacement de l'oxygène → hypoxie	Ventilation, capteurs d'O ₂ , procédures de secours
	Impact climatique indirect	CO ₂ si production à partir de fossiles	Transition vers H ₂ vert (électrolyse renouvelable)

6.3 RISQUE MECANIQUE LIE A LA HAUTE TEMPERATURE ET PRESSION

L'hydrogène est souvent stocké à très haute pression, entre 200 et 700 bars cela engendre généralement des éclatements ou des ruptures brutales des réservoirs, ainsi que les auxiliaires tel que les conduites, les vannes et les soupapes.

Certains procédés de production d'hydrogène comme le vaporeformage du méthane, l'oxydation partielle, la température de quelques réactions chimique peuvent dépasser 800–1000 °C afin d'avoir des rendements de production plus élevés. Avec des températures extrêmement élevées, les risques d'explosion, d'incendie, de brûlure, déformation thermique et de contraintes sur les matériaux sont très importants et très probables.

Le Couplage de la haute pression et la haute température provoque des efforts mécaniques extrêmes en plus des dilatations thermiques provoquant ainsi des fissures, fuites ou explosions des bacs de stockages ou de canalisations.

Le tableau 6.3 résume les dangers causés par la haute pression et la haute température ainsi que les mesures de prévention appropriées

Danger	Prévention
Surpression	Soupapes de sécurité, disques de rupture, régulateurs de pression
Fatigue et fissuration	Inspection régulière par contrôle non destructif (CND), remplacement préventif des pièces usées
Haute température	Isolation thermique, écrans de protection, zones interdites au personnel
Rupture brutale	Utilisation de matériaux certifiés H ₂ , conception conforme aux normes ASME/ISO
Contact accidentel	Équipements de protection individuelle (gants, visières, vêtements ignifuges)

6.4 CARACTERE TOXIQUE ET CORROSIF

L'hydrogène en lui-même n'est pas toxique et n'est pas corrosif pour la plupart des matériaux dans des conditions normales. Cependant, dans le contexte de la production et du stockage, certains aspects liés à sa manipulation peuvent introduire des risques indirects toxiques ou corrosifs :

L'hydrogène pur n'est pas toxique pour l'organisme, ce n'est pas un poison chimique. Le danger vient plutôt de son effet asphyxiant. Il remplace l'oxygène dans l'air et provoque l'hypoxie sans signe d'alerte (gaz inodore, incolore).

L'hydrogène pur n'est pas chimiquement corrosif comme un acide ou une base. En revanche, il provoque la fragilisation sur de nombreux métaux tel que les aciers et les alliages à base d'aciers. Cette fragilisation provoque des microfissures, des pertes de résistance mécanique, des ruptures...etc.

6.4.1 RISQUES INDIRECTS LIES A LA TOXICITE

- Asphyxie en espaces confinés.
- Mélanges explosifs émissions de fumées toxiques lors d'un incendie si matériaux brûlent (plastiques, revêtements).
- Si l'hydrogène provient de procédés chimiques, il peut contenir des impuretés toxiques (CO, H₂S, NH₃).

6.4.2 RISQUES INDIRECTS LIES A LA CORROSION

- Dégradation des réservoirs, tuyauteries, joints → fuites.
- Accidents mécaniques par rupture imprévue.
- Accélération de la fatigue des matériaux sous haute pression.

6.4.3 MESURES DE PREVENTION

Le tableau 6.4 résume les dangers causés la corrosion et la toxicité indirectes de l'hydrogène ainsi que les mesures de prévention appropriées

Danger	Prévention
Asphyxie	Capteurs d'O ₂ , ventilation forcée, procédures d'accès aux espaces confinés
Impuretés toxiques	Purification du gaz, analyse de qualité, purge contrôlée
Fragilisation par l'hydrogène	Utilisation d'alliages résistants (acier inox austénitique, composites), revêtements protecteurs
Corrosion par impuretés	Séchage du gaz, filtration, matériaux résistants aux produits chimiques présents

6.5 TECHNIQUES DE TRANSPORT ET DE STOCKAGE D'HYDROGENE

Voici un résumé clair des principales techniques de transport et de stockage de l'hydrogène, avec leurs avantages et limites.

6.5.1 TRANSPORT DE L'HYDROGENE

a) Par pipeline

- **Principe** : Réseaux de conduites souterraines transportant de l'hydrogène gazeux à moyenne ou haute pression.
- **Avantages** : Transport continu, coûts faibles sur longue durée.
- **Limites** : Investissement initial élevé, nécessité de matériaux résistants à la fragilisation par l'hydrogène.
- **Usage** : Déjà utilisé localement (ex. réseau d'hydrogène à Anvers ou aux USA pour l'industrie chimique).

b) Par camion-citerne (tube trailers)

- **Principe** : Cylindres haute pression montés sur camions.
- **Avantages** : Flexibilité, pas besoin d'infrastructures fixes.
- **Limites** : Quantité limitée par voyage, coûts élevés pour longues distances.
- **Pression typique** : 200–700 bars.

c) Sous forme liquide (LH₂) – camions ou navires

- **Principe** : Hydrogène refroidi à -253 °C , transporté dans des citernes cryogéniques.
- **Avantages** : Densité volumique plus élevée que le gaz comprimé.
- **Limites** : Consommation énergétique importante pour la liquéfaction (~30 % de l'énergie contenue), pertes par évaporation (boil-off).
- **Usage** : Transport maritime sur longues distances.

d) Sous forme de dérivés chimiques

- **Méthodes** :
 - **Ammoniac (NH₃)**, liquéfié à -33 °C , facilement transportable, décomposé ensuite pour récupérer l'H₂.
 - **Porteurs liquides organiques (LOHC)**, hydrogène fixé chimiquement dans un liquide stable.
- **Avantages** : Plus facile à manipuler que H₂ pur, densité énergétique plus élevée.
- **Limites** : Processus de conversion/déconversion énergivores.

6.5.2 STOCKAGE DE L'HYDROGENE

a) Gaz comprimé

- **Principe** : Stockage dans des réservoirs cylindriques ou sphériques à 200–700 bar.
- **Avantages** : Technologie mature, simple.
- **Limites** : Faible densité volumique → volume important nécessaire.

b) Hydrogène liquide (cryogénique)

- **Principe** : Stockage à -253 °C dans des cuves cryogéniques isolées.
- **Avantages** : Densité volumique bien plus élevée que le gaz comprimé.
- **Limites** : Coûts et pertes énergétiques, évaporation progressive.

c) Stockage solide (hydrures métalliques ou nanomatériaux)

- **Principe** : Absorption de l'hydrogène dans un matériau (ex. hydrures de magnésium, alliages spéciaux).
- **Avantages** : Sécurité accrue (pas de gaz libre), densité volumique potentiellement élevée.
- **Limites** : Poids élevé, cinétique de charge/décharge parfois lente.

d) Stockage souterrain

- **Principe** : Injection d'hydrogène dans des cavernes salines, aquifères profonds ou gisements épuisés.
- **Avantages** : Grande capacité, adapté au stockage saisonnier.
- **Limites** : Nécessite une géologie adaptée et un contrôle strict de la pureté.

6.6 CONCLUSION

Le transport et le stockage de l'hydrogène présentent plusieurs risques qu'il faut bien connaître pour les prévenir efficacement. On peut les regrouper en risques physiques, chimiques et environnementaux. L'hydrogène présente des risques importants mais maîtrisables si les installations respectent les normes et intègrent un système de détection efficace, une prévention des fuites, une bonne ventilation, et des matériaux adaptés.

CONCLUSION GENERALE

La pile à combustible, en tant que système de conversion électrochimique de l'énergie, constitue une solution prometteuse pour répondre aux enjeux actuels liés à la transition énergétique. Offrant un rendement élevé, un fonctionnement silencieux et une faible empreinte environnementale lorsqu'elle est alimentée par de l'hydrogène propre, elle se positionne comme une alternative crédible aux sources d'énergie conventionnelles, notamment dans les domaines du transport, de l'habitat, de l'industrie, de la production d'électricité et de la cogénération. La pile à combustible et la production d'hydrogène représentent aujourd'hui des technologies clés pour répondre aux enjeux énergétiques et environnementaux du XXI^e siècle.

Cependant, la généralisation de cette technologie reste conditionnée à la disponibilité d'un hydrogène produit de manière durable. À ce jour, la majorité de l'hydrogène est issue de ressources fossiles, principalement via le vaporeformage du méthane, ce qui limite les bénéfices environnementaux de la filière. Le développement de l'électrolyse de l'eau alimentée par des énergies renouvelables, permettant la production d'hydrogène « vert », apparaît donc comme un levier essentiel pour assurer la viabilité écologique et économique du couple hydrogène–pile à combustible, ouvrant ainsi la voie à une transition énergétique durable.

Ainsi, pour que la pile à combustible joue pleinement son rôle dans la décarbonation de notre société, il est indispensable de poursuivre les efforts en matière de recherche, d'innovation et d'investissement, tant sur la performance des piles que sur des procédés de production d'hydrogène propres et économiquement viables. L'intégration à grande échelle de ces technologies nécessitera une baisse des coûts de production, ainsi qu'un soutien politique et industriel fort. La maîtrise complète de la chaîne hydrogène, depuis la production jusqu'à l'utilisation dans des piles à combustible performantes et durables, représente un enjeu stratégique majeur pour construire un futur énergétique zéro-carbone.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Vielstich, W., Lamm, A., & Gasteiger, H. A. (éd.). *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications* (4 volumes). Wiley, 2003.
- [2] Zbigniew A. Szydło *Hydrogen - Some Historical Highlights* Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology 2021
- [3] Sorensen, B. *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications*. Academic Press, 2^e édition, 2011.
- [4] Hacker, Viktor ; Mitsushima, Shigenori. *Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research*. Elsevier, 2018.
- [5] Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U. *Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications*. Wiley, 2000
- [6] Mugikura, Y., & Asano, K. *Performance of several types of fuel cells and factor analysis of performance*. Electrical Engineering in Japan, Wiley 2002
- [7] U.S. Department of Energy *Types of Fuel Cells*. Site officiel. ([The Department of Energy's Energy.gov] 2022
- [8] A. Steinfeld. “solar thermochemical production of hydrogen- Review” Solar Energy 2005.
- [9] S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, P. Neveu “Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy” Energy, 2006.
- [10] P. Haueter, S. Moeller, R. Palumbo, A. Steinfeld, “The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide—solar chemical reactor design “. Solar Energy 1999.

- [11] S.A. Klein, G. Nellis, “Thermodynamic”s. Cambridge University Press, Cambridge, UK 2011.
- [12] S. A. Klein, “Engineering Equation Solver (EES)”, Academic Commercial V8. 208, F-Chart Software 2008.
- [13] Y. Çengel, M.A.Boles “Thermodynamics: An engineering Approach”, Mcgraw-Hill, 2011
- [14] M.J. Moran, H.N. Shapiro “Fundamentals of Engineering Thermodynamic” 5th Edition 2006.
- [15] Peng, Shengjie. “Hydrogen Fuel Cells”. Springer, 2024,
- [16] Bocarsly, A., & Mingos, D. Michael P. (éditeurs). “Fuel Cells and Hydrogen Storage” Springer, 2011
- [17] Lipman, T. E., & Weber, A. Z. (éd.). “Fuel Cells and Hydrogen Production”. Springer, 2019.
- [18] Lindiwe Khotseng “Fuel Cell Thermodynamics” (Edited chapter in *Thermodynamics and Energy Engineering*, IntechOpen, 2019.