

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :.....
...



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Par:

HADJ HAFSI ABDELAZIZ

Intitulé

ETUDE DE L'EFFICACITE ENERGETIQUE
D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE
PROTONIQUE

Soutenu devant le jury composé de:

Pr. Abdallah MERROUCHE	Université de M'sila	Président
Pr. Laid TELLI	Université de M'sila	Rapporteur
Pr. Ahmed BAHLOUL	Université de M'sila	Examineur
Dr. Kamel NOUFEL	Université de M'sila	Membre invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Aïd Telli, mon encadrant, pour sa patience exemplaire, sa disponibilité constante, et ses conseils précieux qui ont guidé la réalisation de ce mémoire. Son accompagnement bienveillant et rigoureux a été déterminant tout au long de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur Abdellah Merouche, président du jury, ainsi que Monsieur le Docteur Ahmed Behloul, examinateur, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et pour leurs remarques constructives.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur le Docteur Kamel Noufel, membre invité du jury, pour son suivi attentif et ses interventions pertinentes. Il a joué un rôle clé dans l'orientation de mon travail, presque à la hauteur d'un co-encadrant.

Je remercie chaleureusement Monsieur Khenniche, chef du département de chimie, pour son soutien académique, et Monsieur Dekhouch, responsable de laboratoire, pour les moyens matériels et l'encadrement logistique mis à ma disposition.

Je n'oublie pas d'exprimer ma reconnaissance aux doctorants, en particulier Sofiane Khedraoui, pour leurs conseils, leur disponibilité, et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée tout au long de la rédaction.

Mes remerciements vont également à tous mes amis, pour leur présence, leurs encouragements et leur soutien moral.

Enfin, je dédie une pensée très spéciale à ma chère famille, et surtout à mon père et ma mère, pour leur amour inconditionnel, leur patience et leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours.

À toutes et à tous, merci du fond du cœur.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les sources d'énergie renouvelable, les systèmes de conversion de l'hydrogène et des électrolyseurs aux piles à combustible PEMFC	3
1.1 l'énergie renouvelable	3
1.2 Différents types de l'énergie renouvelable	3
1.2.1 L'énergie éolienne	3
Principe de fonctionnement	3
1.2.2 L'Energie hydraulique	4
Principe de fonctionnement	5
1.2.4 Energie géothermique	6
Principe de fonctionnement	6
Différents types de gisements géothermiques	7
1.2.5 Energie solaire	8
Principe de fonctionnement	9
1.3 Conversion de l'énergie : De l'hydrogène à l'électricité via l'électrolyse de l'eau et la technologie PEM	9
1.3.1 Système "Power to H ₂ to Power"	9
1.3.2 Production d'hydrogène électrolytique	10
1.3.2.1 Réaction d'électrolyse de l'eau	10
1.3.2.2 Les différents types d'électrolyseurs	11
a) Électrolyseurs alcalins traditionnels	11
b) Électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM)	12
c) Électrolyse de l'eau alcalin (AEC)	12
d) Électrocatalyseurs pour l'électrolyse de l'eau PEM	13
1.3.3 Pile à combustible	14
1.3.3.1 Principe de base	14
1.3.3.2 différents types de pile	16
a) Piles à combustible alcalines (AFC)	16
b) Piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	17
c) Piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	18
1.3.4 Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau et PEM	19
a) Potentiel standard pour l'électrolyse de l'eau et PEM	19
b) Énergie libre de Gibbs standard, enthalpie et entropie - L'énergie libre de Gibbs (ΔG)	20
c) Relation entre énergie libre et potentiel standard	20
d) Effets de la pression et de la température sur la tension d'électrolyse Pression et PEM	20
e) Pressure and temperature effects on the electrolysis voltage	20
Chapitre II : Protocole experimental	22
II.1. Matériel et Produits chimiques utilisés :	22
II.1.1. Cellules électrochimiques	22
II.1.2. Produits chimiques	23
II.1.3. Electrolyseur à membrane échangeuse de proton (PEME)	26

II.1.4. Pile à combustible air/H ₂ à membrane échangeuse de proton (PEMFC)	25
I.2.3 Appareillage	25
EC-Lab	25
Solarton	26
II.3 Techniques expérimentales	27
II.3.1 Voltampérométrie	27
Conditions d'enregistrement	29
II.3.2 Chronoampérométrie	29
Conditions d'enregistrement	30
II.3.3 Chronopotentiométrie	30
Conditions d'analyse	31
Chapitre III: Résultats et discussion	32
III.1 Etude de la chaîne : Power-H ₂ -Power (P-H-P) à pH = 7	32
III.1.1 Caractéristiques électrochimiques à pH = 7	32
III.1.2 Etude de la production d'hydrogène à pH = 7	34
III.1.3 Etude d'une pile à combustible H ₂ /air à pH = 7	37
III.2 Etude de la chaîne : Power-H ₂ -Power (P-H-P) à pH = 2	39
III.2.1 Caractéristique électrochimique à pH = 2	39
III.2.2 Etude de la production d'hydrogène à pH = 2	41
III.2.3. Etude d'une pile à combustible H ₂ /air à pH = 2	43
III.3 Etude de la chaîne : P-H-P à pH = 12	45
III.3.1 Caractéristique électrochimique à pH = 12	45
III.3.2 Etude de la production d'hydrogène à pH = 12	46
III.3.3 Etude d'une pile à combustible H ₂ /air à pH = 12	48
III.4 Etude de la chaîne : P-H-P à l'aide des cellules à double électrolyte	50
III.4.1 Caractéristiques électrochimiques des cellules à double électrolyte	50
III.4.2 Electrolyse de l'eau dans PEME72	51
III.4.3 Etude de la pile à double électrolyte PEMFC27	54
III.5 Efficacité énergétique d'une chaîne P-H-P	55
Conclusion	59
Références	60

Introduction

Introduction

Ces dernières années, la transition énergétique et la recherche de solutions durables ont suscité un intérêt croissant dans le domaine des technologies propres. Parmi les alternatives prometteuses, l'hydrogène et les systèmes électrochimiques associés, notamment les piles à combustible, occupent une place centrale. Ces dispositifs permettent de convertir directement l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique, avec un rendement élevé et un faible impact environnemental. De ce fait, ils représentent une voie stratégique vers une production énergétique propre et efficace.

Etant donné que l'énergie électrique ne peut pas être stockée directement et les énergies renouvelables sont intermittentes, le stockage chimique, sous forme d'hydrogène, de l'énergie électrique et sa restitution constitue un choix inévitable. Dans ce contexte, l'électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène qui alimente par la suite des piles à combustible attire l'attention de communauté scientifique et technologique. Dans ce domaine, les électrolyseurs et/ou piles à membrane échangeuse de protons se distinguent par leur compacité, leur faible température de fonctionnement et leur réactivité rapide, ce qui en fait des candidates idéales pour des applications stationnaires et mobiles. Cependant, malgré les avancées réalisées, plusieurs verrous scientifiques et techniques subsistent, notamment en ce qui concerne le choix des matériaux, la structure des cellules, et les performances globales en termes de rendement et d'efficacité énergétique.

Ainsi, l'utilisation de différentes configurations de cellules ainsi que l'application de techniques électrochimiques appropriées (telles que la voltampérométrie, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie) permettrait de mieux comprendre et d'optimiser les performances des ce type d'électrolyseurs et de piles à combustible.

Dans cette optique, ce mémoire, qui est structuré en trois chapitres principaux, vise l'évaluation des rendements faradique, en tension et énergétique :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique. Il débute par une présentation générale des énergies renouvelables, suivie de l'approche Power to H₂ to Power, une stratégie énergétique intégrée. Ensuite, une attention particulière est portée aux électrolyseurs et à leurs différents types, avant d'aborder les piles à combustible dans leur globalité, en détaillant leurs principes de fonctionnement, leurs différentes familles, pour enfin se concentrer sur les PEMFC, leur structure, leur fonctionnement et leurs avantages.

Le deuxième chapitre traite du protocole expérimental. Il décrit en détail les composants utilisés dans chaque cellule, les dispositifs expérimentaux, ainsi que les techniques électrochimiques appliquées dans cette étude, notamment la voltampérométrie, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie, en vue d'évaluer les performances des différentes configurations de piles à combustible.

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse et la discussion des résultats expérimentaux. Une attention particulière est portée à la distinction entre rendement et efficacité, ainsi qu'à leurs différentes formes. Chaque cellule est analysée séparément afin d'identifier les facteurs influençant ses performances. Ce chapitre vise à mettre en évidence les corrélations entre les propriétés des matériaux, les conditions expérimentales et les résultats obtenus.

À travers cette étude, nous cherchons à mieux comprendre le comportement des PEMFC et à proposer des pistes d'amélioration concrètes pour leur efficacité, en vue de contribuer au développement de systèmes énergétiques plus durables.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique sur
les sources d'énergie
renouvelable, les systèmes de
conversion de l'hydrogène et
des électrolyseurs aux piles à
combustible PEMFC

Chapitre 1

1.1 l'énergie renouvelable

Les énergies renouvelables sont celles provenant de sources naturelles qui se renouvellent continuellement dans une échelle de temps humaine. Elles incluent l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, la biomasse et la géothermie. Leur caractéristique principale est leur capacité à fournir de l'énergie sans épuisement à long terme ni émissions polluantes significatives. [1]

1.2 Différents types de l'énergie renouvelable

1.2.1 L'énergie éolienne

L'énergie éolienne est une forme indirecte de l'énergie solaire. En effet, le rayonnement solaire chauffe inégalement la surface terrestre, créant des différences de température et de pression dans l'atmosphère. Ces différences provoquent des mouvements d'air (vents) qui génèrent une énergie cinétique exploitable. Les éoliennes convertissent cette énergie en électricité par l'intermédiaire de leurs pales reliées à un générateur.

Le rendement des éoliennes se situe généralement entre 30 % et 50 %, selon les conditions de vent, la technologie utilisée et la taille des turbines. Elles commencent à produire de l'électricité lorsque la vitesse du vent atteint environ 3 m/s, seuil minimal pour initier la rotation des pales. En revanche, lorsque la vitesse dépasse 25 m/s, un système de sécurité situé dans la nacelle active un frein sur le rotor et modifie l'inclinaison des pales (pitch control) pour stopper la machine et prévenir les dommages mécaniques.

L'énergie éolienne, bien qu'efficace dans des zones favorables, reste soumise à la variabilité des conditions climatiques, ce qui exige des systèmes de gestion et de stockage d'énergie pour garantir la stabilité du réseau [2].

- **Principe de fonctionnement**

L'énergie éolienne repose sur la conversion de l'énergie cinétique du vent en énergie mécanique, puis en énergie électrique. Le processus débute par la capture du vent à l'aide de pales profilées qui tournent sous l'effet des flux d'air. Ces pales sont reliées à un moyeu central, fixé à un arbre de transmission appelé arbre lent. Lorsque les pales tournent, elles transmettent cette rotation à l'arbre lent, qui est ensuite connecté à un multiplicateur de vitesse. Ce dernier permet

d'augmenter la vitesse de rotation jusqu'à 1500 tours/min, nécessaire au fonctionnement optimal du générateur électrique.

Le générateur, souvent asynchrone ou synchrone, transforme alors l'énergie mécanique en énergie électrique par induction électromagnétique. Cette énergie est ensuite conditionnée (en tension et en fréquence) via des convertisseurs ou transformateurs, pour être injectée dans le réseau électrique. Le tout est géré par un système de contrôle qui ajuste en temps réel l'orientation de la nacelle (grâce au système yaw) et l'angle des pales (système de pitch) selon la vitesse du vent. En dessous de 3 m/s ou au-dessus de 25 m/s, la production est interrompue pour des raisons de sécurité et d'efficacité [3].

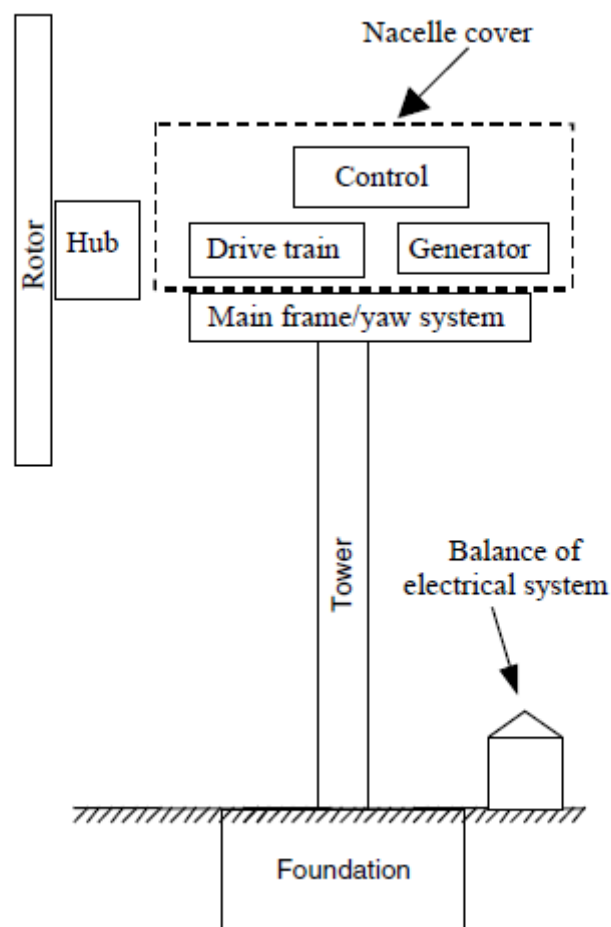


Figure I-1 : Principaux éléments d'une éolienne [3].

I.2.2 L'Énergie hydraulique

L'énergie hydraulique est l'énergie fournie par le mouvement de l'eau quel qu'il soit. L'hydroélectricité ou énergie hydroélectrique consiste à transformer l'énergie cinétique du

courant d'eau en énergie mécanique par une turbine, puis en énergie électrique par un alternateur. Une centrale hydraulique se compose d'une retenue d'eau (prise "au fil de l'eau" ou constituée par un barrage) et d'une installation de production électrique [4]

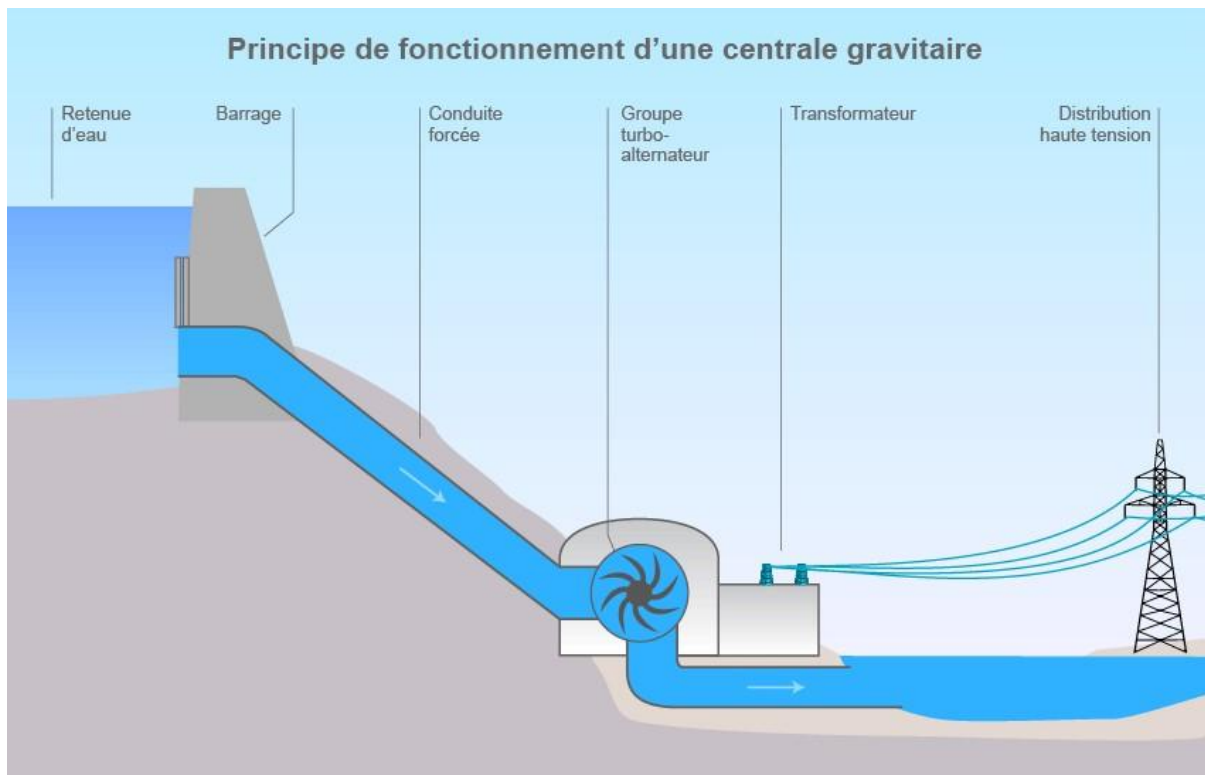


Figure I.2 : Schéma de turbine hydraulique et d'alternateur, montrant la transformation de l'énergie potentielle et cinétique de l'eau en énergie mécanique, puis électrique [5].

- **Principe de fonctionnement**

La première condition essentielle est la disponibilité d'une grande quantité d'eau. Le barrage a pour fonction principale de retenir cette eau. Il freine l'écoulement naturel du cours d'eau, sauf lors de crues importantes où il laisse passer l'excédent. L'eau retenue forme ainsi un lac de stockage.

Lorsque ce réservoir est rempli, il suffit d'ouvrir des vannes pour lancer le processus de production d'électricité. L'eau s'engouffre alors dans une conduite forcée ou une galerie creusée dans la roche, selon le type d'installation, pour être dirigée vers la centrale hydraulique en contrebas.

À la sortie de cette conduite, la pression ou la vitesse de l'eau (voire les deux) met en rotation la turbine. Cette rotation entraîne celle du rotor de l'alternateur, qui produit du courant

électrique. Un transformateur se charge ensuite d'élever la tension du courant afin de permettre son transport efficace via les lignes à haute ou très haute tension (figure I.2).

Enfin, l'eau ayant cédé son énergie est évacuée par un canal de fuite pour rejoindre à nouveau le lit de la rivière [4].

I.2.4 Energie géothermique

est une forme d'énergie thermique provenant de la chaleur interne de la Terre. Elle utilise généralement l'eau comme vecteur de chaleur. L'eau de surface, souvent l'eau de pluie, pénètre en profondeur à travers des fractures dans la croûte terrestre, où elle échange de la chaleur avec les roches par conduction et convection. Cette chaleur peut être extraite sous forme d'eau ou de vapeur chaude, utilisée directement pour le chauffage ou pour produire de l'électricité, tout en garantissant une exploitation durable en équilibrant le taux d'extraction avec le taux de régénération naturelle de la chaleur [6].

- **Principe de fonctionnement**

L'énergie géothermique exploite la chaleur stockée dans la croûte terrestre. L'eau de surface, souvent issue des précipitations, s'infiltré dans les roches fracturées et perméables, où elle se réchauffe par conduction et surtout par convection grâce à la circulation des fluides chauds. Ces fluides géothermaux, sous forme d'eau ou de vapeur à différentes températures, sont extraits par des puits forés jusqu'au réservoir géothermique. La chaleur ainsi récupérée peut être utilisée directement pour le chauffage ou convertie en électricité via des centrales géothermiques. L'exploitation durable repose sur un équilibre entre le taux d'extraction de chaleur et sa régénération naturelle, garantissant ainsi une production continue et stable [6].

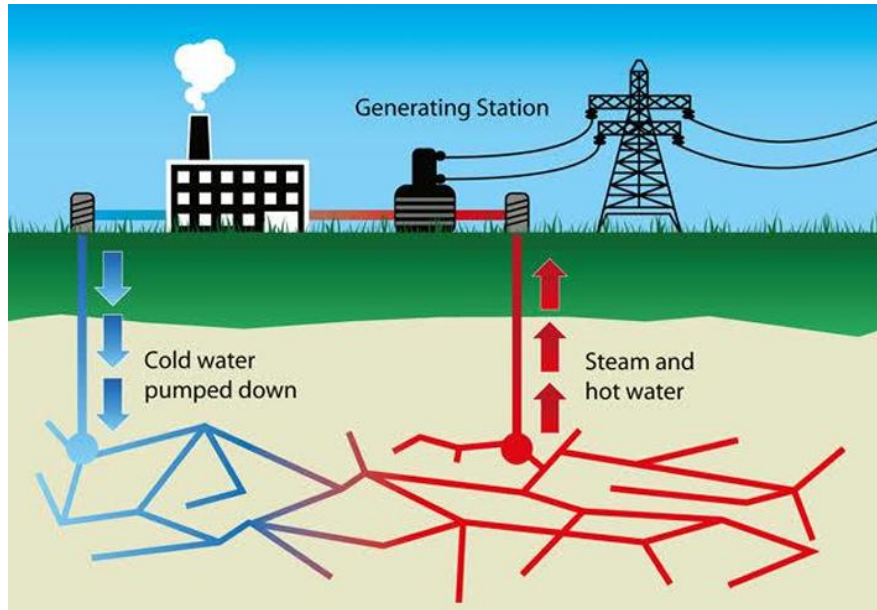


Figure I.3 : Centrale géothermique [6].

- **Différents types de gisements géothermiques**

La méthode de classification des ressources géothermiques basée sur la température, proposée par Sanyal [7], à la demande du Département de l'Énergie des États-Unis, est détaillée dans cette section. Cette méthode divise les ressources géothermiques en sept catégories selon leur température, ce qui permet de mieux évaluer leur potentiel énergétique et leur utilisation adaptée. Les classes sont les suivantes :

Ressources non électriques : avec des températures inférieures à 100 °C, ces ressources ne sont généralement pas adaptées à la production d'électricité, mais peuvent être utilisées pour le chauffage direct.

Très basse température : entre 100 °C et moins de 150 °C, ces ressources peuvent servir pour des applications thermiques comme le chauffage urbain ou l'agriculture sous serre.

Basse température : de 150 °C à 190 °C, elles commencent à être utilisables pour certaines formes de production électrique à faible puissance.

Température modérée : entre 190 °C et moins de 230 °C, ces ressources offrent un bon compromis entre production de chaleur et d'électricité.

Haute température : de 230 °C à moins de 300 °C, elles sont particulièrement adaptées à la production électrique à grande échelle grâce à la vapeur ou l'eau chaude à haute pression.

Ultra haute température : au-delà de 300 °C, ces ressources possèdent un potentiel énergétique très élevé, souvent associées à des zones volcaniques actives.

Champs de vapeur : caractérisés par une température d'environ 240 °C où la vapeur est le seul fluide mobile, ces gisements sont très efficaces pour la production d'électricité.

Cette classification permet de mieux comprendre la diversité des ressources géothermiques, en aidant à identifier les technologies appropriées pour leur exploitation et à optimiser leur utilisation selon leur potentiel thermique.

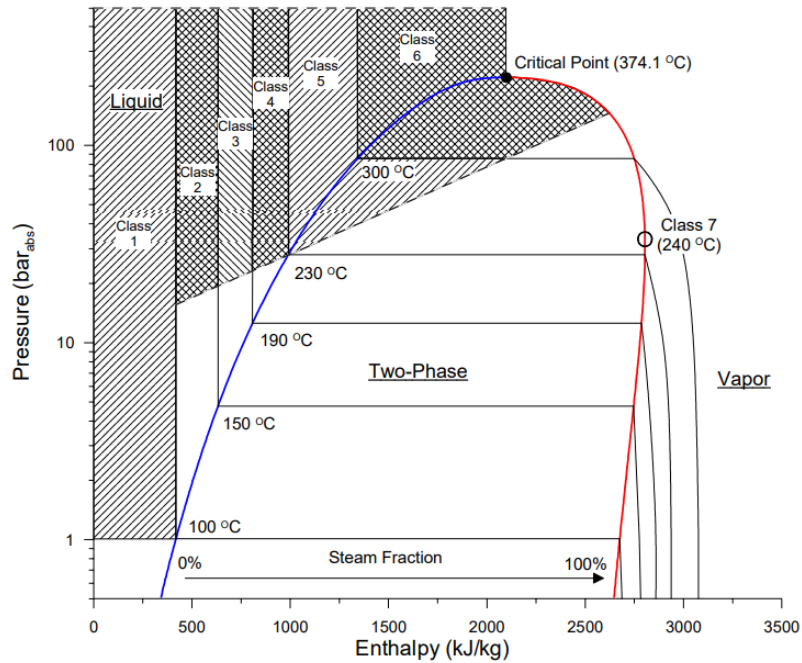


Figure I.4 : Schéma de classification du diagramme pression-enthalpie-température pour l'eau [7].

I.2.5 Energie solaire

L'énergie solaire photovoltaïque est une forme d'énergie renouvelable qui permet de produire de l'électricité directement à partir du rayonnement solaire. Ce processus repose sur l'effet photoélectrique, un phénomène physique dans lequel des électrons sont libérés à l'intérieur d'un matériau lorsqu'il est exposé à la lumière. Ce matériau est constitué de cellules photovoltaïques, qui sont les composants de base des panneaux solaires.

Plusieurs cellules photovoltaïques reliées entre elles forment un module solaire, et plusieurs modules assemblés constituent une installation photovoltaïque capable de générer un courant électrique continu. Ce courant peut être utilisé localement ou converti en courant alternatif à l'aide d'un onduleur, pour alimenter des réseaux électriques ou des appareils domestiques.

L'énergie solaire photovoltaïque est une source d'énergie propre, renouvelable et inépuisable. Elle joue un rôle important dans la transition énergétique, en réduisant la dépendance aux énergies fossiles et en contribuant à la lutte contre le changement climatique [8].

- **Principe de fonctionnement**

L'énergie solaire est l'énergie rayonnée par le Soleil sous forme de lumière et de chaleur. Cette énergie atteint la Terre où elle peut être captée et transformée en énergie utilisable.

Le principe de fonctionnement des systèmes solaires repose sur deux processus principaux :

La conversion thermique : L'énergie solaire est absorbée par des capteurs solaires qui la transforment en chaleur. Cette chaleur peut servir au chauffage direct ou à produire de la vapeur pour entraîner des machines.

La conversion photovoltaïque : L'énergie solaire est convertie directement en électricité par des cellules photovoltaïques, qui utilisent l'effet photoélectrique pour générer un courant électrique [8].

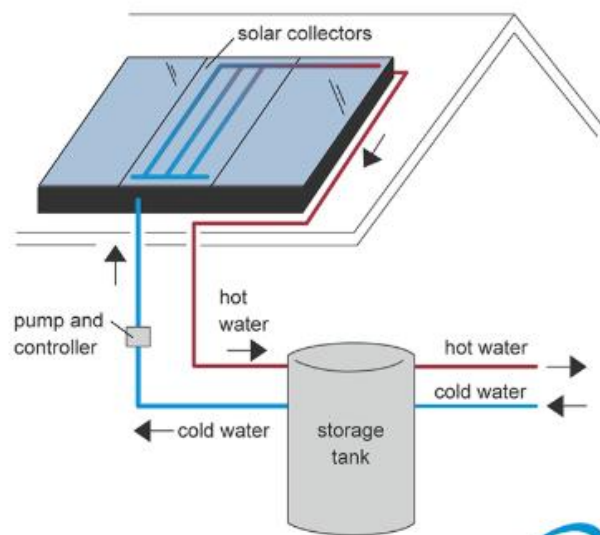


Figure I-5 : Schéma présentatif d'un capteur solaire[18]

I.3 Conversion de l'énergie : De l'hydrogène à l'électricité via l'électrolyse de l'eau et la technologie PEM

I.3.1 Système "Power to H₂ to Power"

Le concept Power-to-Hydrogen-to-Power (P2H2P) désigne une chaîne énergétique complète dans laquelle l'électricité issue de sources renouvelables est utilisée pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau (Power to H₂). Cet hydrogène est ensuite stocké puis réutilisé pour produire de l'électricité au moyen d'une pile à combustible (H₂ to Power). Ce

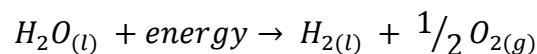
système repose sur le principe de réversibilité électrochimique, offrant ainsi une solution de stockage d'énergie sous forme d'hydrogène pour une utilisation différée. Le rendement global de cette chaîne dépend étroitement de l'efficacité de chaque étape, notamment l'électrolyse, le stockage de l'hydrogène, et la conversion inverse dans la pile à combustible [9].

I.3.2 Production d'hydrogène électrolytique

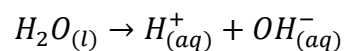
La majorité de l'hydrogène est produite à partir de combustibles fossiles, principalement du gaz naturel (méthane), par un procédé appelé reformage à la vapeur. Cette méthode libère du dioxyde de carbone, ce qui a des effets négatifs sur l'environnement et n'est pas durable dans un monde à la population croissante. Toutefois, l'hydrogène produit par électrolyse pourrait devenir un élément clé dans les stratégies futures de stockage massif de l'énergie solaire et d'autres énergies renouvelables. Dans ce contexte [10], l'hydrogène agit comme vecteur énergétique, tandis que la lumière solaire constitue la principale source de carburant.

I.3.2.1 Réaction d'électrolyse de l'eau

La réaction chimique de l'électrolyse de l'eau, également appelée décomposition de l'eau, peut être représentée ainsi [11]:



Dans un électrolyseur, l'énergie nécessaire est fournie sous forme d'énergie électrique provenant d'une source de courant continu (DC). L'eau pure est un mauvais conducteur d'électricité, car à température ambiante, elle se dissocie très faiblement en ions hydrogène H^+ et ions hydroxyde OH^- [11]:



À température ambiante, la concentration en ions de l'eau est faible (environ 10^{-7} mol/L), ce qui limite sa conductivité. Lors de l'électrolyse, la conduction électrique se fait par les ions dans la solution et par les électrons dans les électrodes métalliques. Pour améliorer la conductivité, on ajoute des composés comme le NaOH, qui libère des ions Na^+ et OH^- . L'anode est reliée au pôle positif et la cathode au pôle négatif d'une source de courant continu. Dans un électrolyseur alcalin, hydrogène et oxygène sont produits séparément grâce à une membrane sélective. L'eau est décomposée en gaz diatomiques (H_2 et O_2) selon une réaction endothermique nécessitant un apport d'électricité. La stœchiométrie montre que deux fois plus

de volume d'hydrogène que d'oxygène est formé. À l'anode, l'oxydation des ions OH^- génère de l'oxygène et des électrons ; à la cathode, l'eau est réduite en hydrogène. Les ions Na^+ assurent uniquement la conductivité ionique. L'électrolyse transforme donc l'énergie électrique en énergie chimique sous forme de gaz. L'hydrogène est principalement stocké, l'oxygène étant souvent rejeté sauf applications spécifiques. Contrairement aux batteries, un électrolyseur fonctionne tant qu'il y a de l'eau et du courant. Cette technologie est essentielle pour l'économie de l'hydrogène, en lien avec les énergies renouvelables [11].

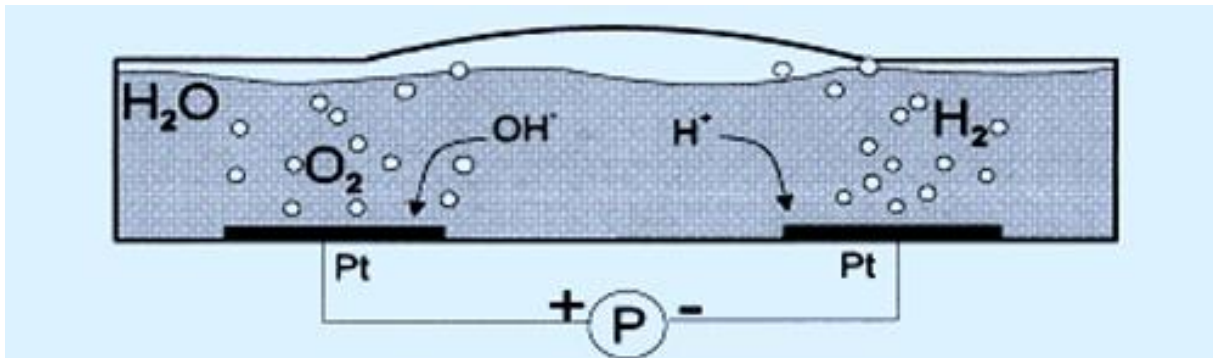


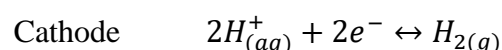
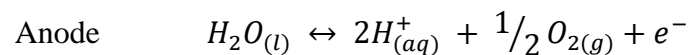
Figure 1.6 : Sketch of an electrochemical cell [12].

I.3.2.2 Les différents types d'électrolyseurs

Les électrolyseurs se classent principalement en deux catégories selon la nature du milieu électrolytique utilisé. Un troisième type innovant mérite également d'être mentionné.

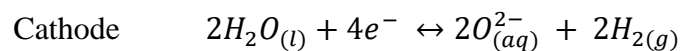
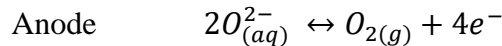
a) Électrolyseurs alcalins traditionnels

Ces systèmes fonctionnent en milieu basique avec une solution aqueuse alcaline. Leurs principaux atouts résident dans leur simplicité technologique et leur coût relativement modéré. Contrairement aux autres technologies, ils ne nécessitent pas l'utilisation de métaux précieux comme catalyseurs. Des matériaux courants comme le nickel ou même le fer peuvent être employés comme électrodes. Cependant, leur rendement énergétique reste limité comparé aux technologies plus récentes [11].



b) Électrolyseurs à oxyde solide (SOEC)

Fonctionnant à très haute température (700-900°C), ces systèmes présentent l'avantage d'utiliser à la fois l'énergie électrique et thermique pour dissocier la molécule d'eau. Cette particularité leur permet d'atteindre des rendements exceptionnels, surtout lorsqu'ils sont couplés à des sources de chaleur industrielle ou nucléaire. Leur principal défi technique réside dans les matériaux céramiques spéciaux requis pour résister à ces conditions extrêmes [11].



c) Électrolyse de l'eau alcalin (AEC)

Depuis la découverte du phénomène d'électrolyse par Troostwijk et Diemann en 1789 [13], l'électrolyse alcaline s'est imposée comme une technologie bien établie pour la production d'hydrogène, atteignant des puissances de l'ordre du mégawatt, et représentant aujourd'hui la technologie électrolytique la plus largement répandue au niveau commercial [14].

Elle repose sur deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide alcalin, généralement constitué d'une solution de potasse caustique (KOH) à une concentration de 20 à 30 %. Un diaphragme sépare les électrodes afin d'éviter le mélange des gaz produits (hydrogène et oxygène), garantissant ainsi à la fois efficacité et sécurité. Ce diaphragme est conçu pour être perméable aux ions hydroxyde (OH⁻) ainsi qu'à l'eau, tout en minimisant la diffusion croisée des gaz.

Malgré sa maturité technologique, l'électrolyse alcaline présente encore certaines limitations qui entravent son déploiement optimal. Elle souffre notamment d'une performance réduite à faible charge (<40 %), où la baisse du débit d'oxygène peut entraîner une accumulation dangereuse d'hydrogène dans la chambre anodique, dépassant la limite inférieure d'explosivité (>4 mol %) [15], et favorisant la recombinaison avec l'oxygène diffusé vers la cathode, ce qui diminue l'efficacité globale. De plus, la densité de courant maximale reste limitée en raison des pertes ohmiques importantes dans l'électrolyte liquide et le diaphragme. Enfin, le fonctionnement à basse pression, dû à la nature liquide de l'électrolyte, impose une conception encombrante et peu adaptée aux systèmes compacts ou à haute efficacité énergétique.

d) Électrocatalyseurs pour l'électrolyse de l'eau PEM

La première publication sur l'électrolyse PEM a été réalisée par Russell et al. En 1973 chez GE [16], présentant aussi des profils courant-tension de 1967 à 1972. Dès cette époque, les termes "économie de l'hydrogène" et "stockage d'énergie solaire" étaient déjà utilisés. Les premiers systèmes PEM montraient une efficacité notable avec 1,88 V à 1 A/cm² ou 2,24 V à 2 A/cm², et une durée de vie supérieure à 15 000 heures sans dégradation importante [16]. Toutefois, le coût élevé des catalyseurs (Ir et Pt) était une préoccupation majeure. Des travaux sur l'électroanalyse du OER et du HER en électrolytes acides existaient déjà. En 1966, Damjanov et al. ont étudié la cinétique du OER sur Rh, Ir, et alliages Pt-Rh, montrant un ordre d'activité : Pt < Pt-Rh < Rh < Ir [17]. Deux séries d'études majeures ont approfondi ces mécanismes : Burke et Moynihan pour le OER (1971-1976) [18] [19] et Furuya et Motoo pour le HER (1976-1979) [20]

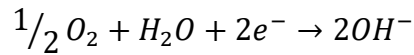
Par la suite, la recherche a ciblé de nouveaux catalyseurs pour améliorer la réversibilité du OER dans l'environnement oxydant du PEM. Miles et Thomson ont résumé l'activité de plusieurs éléments pour le HER et OER à l'aide de techniques de voltamètre cyclique. (Fig. I.6) L'ordre d'activité pour le HER était : Pd > Pt > Rh > Ir > Re > Os > Ru > Ni, et pour le OER : Ir ≈ Ru > Pd > Rh > Pt > Au > Nb [21]. RuO₂ a été identifié comme ayant des surtensions d'oxygène beaucoup plus faibles que les autres matériaux [22], confirmant les premières observations [23]. Cependant, il présente un inconvénient majeur : la corrosion rapide lors de l'évolution de l'oxygène. Kötzt et al. ont proposé un modèle expliquant cette corrosion [24].

L'ajout de 20% d'IrO₂ améliore considérablement la stabilité de RuO₂, réduisant son taux de corrosion à 4% de sa valeur initiale [24]. IrO₂ reste ainsi le catalyseur principal pour l'OER dans les électrolyseurs PEM, tandis que le platine demeure utilisé pour le HER.

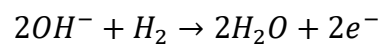
Enfin, les études montrent que malgré l'amélioration des matériaux, la tension des cellules PEM n'a pas significativement diminué depuis 1970 [25]. Cela est dû en partie à la haute performance initiale des électrolyseurs PEM utilisant des catalyseurs à base de métaux du groupe du platine et des membranes Nafion. Le chargement en catalyseur au cathode a rapidement diminué à 0,5–1 mg/cm², mais reste élevé à l'anode (~2 mg/cm²) en raison de la dépendance à l'iridium.

La cellule fonctionne à l'aide de deux électrodes : l'anode, où l'hydrogène est oxydé et libère des électrons, et la cathode, où l'oxygène réagit avec les électrons et l'eau pour former des composés ioniques. Le type d'ions transportés à l'intérieur de la cellule varie en fonction du type d'électrolyte. En cours de la fonction, les réactions suivantes se développent :

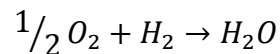
À l'électrode positive (cathode de la pile) :



À l'électrode négative (anode de pile) :



La réaction chimique globale des piles à combustible à hydrogène peut être simplifiée par l'équation suivante :



Cette réaction produit de l'énergie électrique et de la chaleur, avec de l'eau comme seul sous-produit, faisant des piles à combustible une technologie propre exempte d'émissions nocives.

Ces cellules sont caractérisées par la possibilité d'un fonctionnement continu, car elles sont constamment alimentées en combustible et oxydant de l'extérieur, ce qui les distingue des batteries dans lesquelles les matières actives sont stockées à l'intérieur. Cette propriété le rend approprié pour diverses applications telles que le transport, les systèmes électriques autonomes, et les industries qui ont besoin de l'énergie propre et fiable [26].

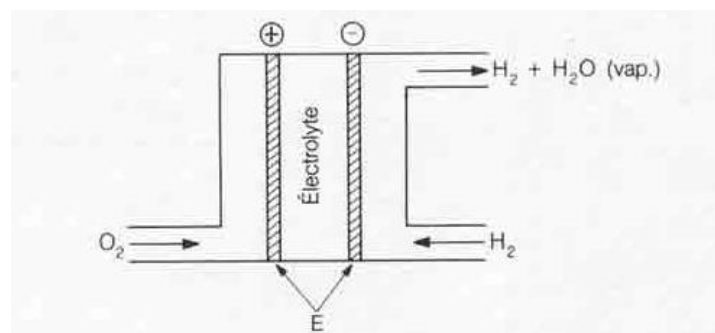


Figure I.8 : Dans ce type de pile, la forme eau entre dans la forme vapeur (vap) par la circulation d'hydrogène, mais les piles existent dans les bouteilles d'eau et entrent dans la circulation d'électrolyte ou d'eau, dans certains cas, par la circulation d'oxygène [26].

I.3.3.2 différents types de pile

Le tableau I.1 présente, pour chaque type de pile à combustible, les réactions électrochimiques aux électrodes, les catalyseurs utilisés et les ions transportés dans l'électrolyte. Bien que diverses applications soient envisageables pour ces différentes technologies, seules les piles alcalines (AFC) et les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ont été mises en œuvre à ce jour pour la propulsion dans le transport terrestre, tant public que privé. Par ailleurs, les piles à oxyde solide (SOFC) sont principalement envisagées comme sources auxiliaires de puissance (APU) en raison de leur fonctionnement à haute température et de leur adaptabilité à divers combustibles [27].

Table I.1 Réactions aux électrodes, électrolytes et catalyseurs utilisés pour les différents types de piles à combustible [27].

Type de pile (1)	Anode (catalyseur)	Électrolyte	Cathode (catalyseur)	Température (°C)
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	Polymère acide H^+ (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60 à 90
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$ (Pt)	Polymère acide H^+ (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60 à 90
PAFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	H_3PO_4 (85 à 100 %) H^+ (liquide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	160 à 220
AFC	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ (Pt, Ni)	KOH (8 à 12 N) OH^- (liquide)	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$ (Pt-Au, Ag)	50 à 250
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$ (Ni + 10 % Cr)	$Li_2CO_3/K_2CO_3/Na_2CO_3$ CO_3^{2-} (liquide)	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (NiO lithié)	650
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ (cermet Ni-ZrO ₂)	$ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ O^{2-} (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ (perovskites $La_xSr_{1-x}MnO_3$)	750 à 1 050

a) Piles à combustible alcalines (AFC)

Les piles à combustible alcalines sont historiquement les premières à avoir été développées de manière industrielle pour une application spécifique : la conquête spatiale. Depuis le programme Apollo, elles ont été utilisées dans tous les vols habités de la NASA.

Fonctionnant avec un électrolyte alcalin à base de potasse, ces piles présentent plusieurs avantages. Elles n'exigent pas l'emploi de métaux nobles : le nickel Raney est utilisé comme catalyseur à l'anode, et l'argent à la cathode. De plus, la cinétique de réduction y est plus favorable en milieu alcalin qu'en milieu acide.

Cependant, l'un de leurs principaux inconvénients réside dans la forte sensibilité de l'électrolyte au dioxyde de carbone. Celui-ci réagit avec la potasse pour former des carbonates, ce qui diminue rapidement la conductivité ionique. Or, le CO₂ est présent à la fois dans l'air et dans l'hydrogène issu du reformage des hydrocarbures. Pour pallier ce problème, il est

nécessaire d'ajouter une unité de décarbonatation en amont de la pile ou de prévoir un système de circulation et de traitement de l'électrolyte. Ce circuit peut également être exploité pour dissiper l'excès de chaleur généré par le fonctionnement de la pile. Dans tous les cas, cela entraîne une complexification de l'ensemble du système.

Les recherches actuelles visent principalement à réduire les coûts, notamment en développant des catalyseurs non nobles, et à améliorer les performances massiques et volumiques, encore inférieures à celles des piles PEMFC. Par ailleurs, des travaux plus fondamentaux s'intéressent au développement de membranes alcalines conductrices d'ions hydroxydes [27].

b) Piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) fonctionnent à des températures très élevées, généralement comprises entre 800 et 1 000 °C. Cette haute température leur confère plusieurs avantages : elles n'ont pas besoin de métaux nobles pour accélérer les réactions électrochimiques, et peuvent utiliser des combustibles autres que l'hydrogène pur.

Par exemple, le monoxyde de carbone (CO), qui agit comme un poison pour les piles à basse température (jusqu'à 200 °C), devient un combustible efficace au-delà de 600 à 700 °C, car il s'oxyde presque aussi facilement que l'hydrogène. De même, le méthane (ou gaz naturel), qui est électrochimiquement inerte en dessous de 300 à 400 °C, devient réactif à haute température.

Les SOFC sont principalement composées de céramiques, parfois associées à des métaux, comme dans les anodes en nickel cermet (alliage de céramique et métal). La conduction ionique se fait par des ions oxyde (O^{2-}) à travers un électrolyte en zircone yttriée. Comme pour tous les types de piles à combustible, les réactions ont lieu aux endroits où trois éléments se rencontrent :

Un conducteur électronique, qui transporte les électrons produits ou consommés ;

Un conducteur ionique, qui fait migrer les ions de la cathode vers l'anode ;

Un milieu poreux, qui permet la circulation des gaz réactifs et l'évacuation des gaz produits.

Étant donné leur fonctionnement à très haute température, les différences de dilatation thermique entre les matériaux utilisés sont critiques : si les coefficients de dilatation sont trop différents, cela génère des contraintes mécaniques importantes, nuisibles à la durée de vie de la pile. De plus, le cyclage thermique (les phases de chauffe et refroidissement) est limité par

les joints d'étanchéité, souvent en verre, qui deviennent fragiles une fois solidifiés et peuvent se fissurer lors du refroidissement.

Deux architectures principales existent :

La configuration tubulaire (comme celle développée par Westinghouse), qui a l'avantage de nécessiter peu de surface d'étanchéité.

La configuration planaire, qui, au contraire, expose de grandes surfaces, rendant l'étanchéité plus difficile.

Les recherches actuelles visent à réduire les températures de fonctionnement autour de 700 °C, ce qui permettrait l'utilisation de métaux pour les joints et les interconnecteurs. Pour cela, il faut développer de nouveaux matériaux pour les électrodes et l'électrolyte, ainsi que des procédés de dépôt adaptés.

Un autre axe de recherche porte sur l'intégration de matériaux conducteurs mixtes (électroniques et ioniques) dans les électrodes, afin de simplifier leur structure et d'optimiser le contact entre les trois phases (gaz, électrons, ions).

Enfin, les constructeurs automobiles s'intéressent de plus en plus aux SOFC, car ces piles pourraient utiliser directement des carburants fossiles déjà disponibles dans le réseau de distribution [27].

c) Piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Dans les piles à combustible de type PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère capable de conduire les protons grâce à la présence de groupements sulfoniques. Le matériau le plus couramment utilisé dans les applications commerciales est une membrane perfluorosulfonique. Cela signifie que la fonction acide est sulfonique et que tous les atomes d'hydrogène liés au squelette carboné sont remplacés par des atomes de fluor. Cette modification confère au polymère une acidité bien supérieure à celle des acides forts classiques tels que l'acide sulfurique, chlorhydrique ou perchlorique.

Par ailleurs, cette membrane, dont la structure est proche de celle du Téflon®, bénéficie d'une excellente stabilité chimique, aussi bien dans les milieux réducteurs présents à l'anode que dans les milieux oxydants du côté cathodique. Elle est également très hydrophile, ce qui implique qu'un bon niveau d'hydratation est indispensable pour garantir une conductivité protonique

optimale. En effet, le mécanisme de conduction repose sur un transfert de protons solvatés, impliquant plusieurs molécules d'eau, à l'image d'une conduction dans un milieu liquide.

En conséquence, la température de fonctionnement des PEMFC est généralement limitée à environ 100 °C. Au-delà, le risque d'évaporation de l'eau à pression atmosphérique compromettrait l'hydratation nécessaire à la performance de l'électrolyte [27].

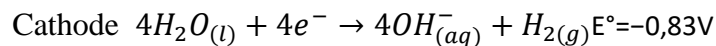
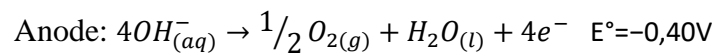
I.3.4 Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau et PEM

L'électrolyse de l'eau est un processus dans lequel on utilise un courant électrique pour décomposer l'eau (H₂O) en ses deux éléments de base : l'hydrogène (H₂) et l'oxygène (O₂). Cela nécessite de fournir de l'énergie car on doit casser des liaisons chimiques très fortes [11].

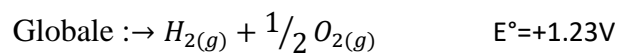
a) Potentiel standard pour l'électrolyse de l'eau et PEM

Dans des conditions normales (25°C et 1 bar), l'énergie minimale requise est mesurée par une tension appelée potentiel standard [11].

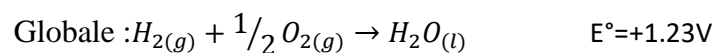
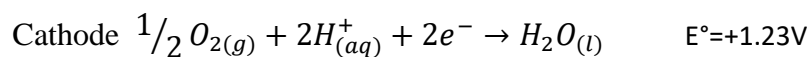
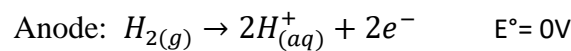
On électrolyse :



Le potentiel standard nécessaire est d'environ 1,23 volts. A 298 K et 1 bar de pression



On PEM :



b) Énergie libre de Gibbs standard, enthalpie et entropie - L'énergie libre de Gibbs (ΔG)

$$\text{- L'enthalpie } (\Delta H) \quad H = E + PV$$

$$\text{- L'entropie } (\Delta S) \quad S = K_b \ln \Omega$$

$$\text{Relation :} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

c) Relation entre énergie libre et potentiel standard

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Avec :

- n = nombre d'électrons transférés
- F = constante de Faraday (96500 C/mol)
- E° = tension standard

d) Effets de la pression et de la température sur la tension d'électrolyse Pression et PEM

équation de Nernst pour l'effet pression/température :

$$\text{Tension d'électrolyse} = E^\circ - (RT/2F)\ln\left(\frac{[O_2]^{1/2}[H_2]}{[H_2O]}\right)$$

$$\text{Tension d'Pile} = E^\circ - (RT/2F)\ln\left(\frac{[H_2O]}{[O_2]^{1/2}[H_2]}\right)$$

Avec :

$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

T = température en kelvin
[H₂O], [O₂], [H₂] = concentrations ou activités

e) Pressure and temperature effects on the electrolysis voltage

The effect of pressures greater than one bar on the water electrolysis voltage can be computed using the Nernst equation [28]:

$$\text{electrolysis voltage} = E^\circ - \frac{R \times T}{2 \times F} \ln \frac{[H_2][O]^{1/2}}{[H_2O]}$$

$$\text{PEM voltage} = E^\circ - \frac{R \times T}{2 \times F} \ln \frac{[H_2O]}{[O_2]^{1/2}[H_2]}$$

Effet Pression

L'effet de la pression est plus modéré, mais il influence également le fonctionnement des systèmes. Lorsqu'on augmente la pression des gaz (hydrogène et oxygène) dans un électrolyseur, la tension nécessaire pour effectuer l'électrolyse augmente légèrement. Par exemple, une augmentation de pression de 1 à 10 bars ne fait croître la tension que d'environ

0,13 V, ce qui reste faible. Dans les piles à combustible, une pression plus élevée peut améliorer le contact entre les gaz réactifs et les électrodes, ce qui peut légèrement augmenter la performance. Toutefois, comparé à la température, l'effet de la pression reste généralement secondaire dans les deux cas [28].

Effet Température

L'augmentation de la température a un impact significatif aussi bien sur les piles à combustible que sur les électrolyseurs. Dans les piles à haute température, comme les SOFC, la chaleur améliore la vitesse des réactions électrochimiques, ce qui permet d'obtenir un meilleur rendement. Elle rend également possible l'utilisation de combustibles variés comme le monoxyde de carbone ou le méthane, qui ne réagissent pas à basse température. Du côté de l'électrolyse, notamment dans les électrolyseurs à oxyde solide (SOEC), une température élevée diminue la tension nécessaire pour séparer l'eau en hydrogène et oxygène. Moins d'électricité est donc requise, car une partie de l'énergie provient directement de la chaleur, ce qui rend le procédé plus efficace [29].

Chapitre II :

Protocole expérimental

II. Protocole expérimental :

II.1. Matériel et Produits chimiques utilisés :

II.1.1. Cellules électrochimiques

Dans cette étude, deux types de cellules électrochimiques identiques, commerciales, ont été mises en œuvre afin d'analyser l'influence du pH et de la composition des électrolytes sur les performances électriques de ces cellules. Chaque cellule (figure II.1) est constituée d'une électrode en oxyde d'iridium (IrO_2) et une électrode en carbure recouverte de platine (Pt). Une couche de matériau poreux est placée entre la couche électrolytique et le support métallique perforé pour assurer une bonne diffusion des gaz. Les matériaux d'électrodes catalytiques, en couche mince, sont déposés sur les deux faces d'une membrane échangeuse de proton (Nafion) qui sépare les deux compartiments de la cellule. La disposition des différentes parties de la cellule garantit un bon fonctionnement de ces cellules soit pour produit de l'hydrogène par électrolyse de l'eau ou pour transformer cet hydrogène en électricité.



Figure II.1 : photo de la cellule commerciale qui assure le fonctionnement en modes : électrolyseur et Pile à combustible.

Ces cellules électrochimiques utilisées dans ce travail sont formées des éléments suivants (figure II.2) :

Plaques d'extrémité transparentes : ce sont des plaques rigides qui entourent la pile et assurent sa stabilité mécanique tout en permettant une bonne visibilité interne. Le compartiment cathodique est ouvert afin de permettre l'utilisation de l'oxygène de l'air ambiant comme comburant.

Joint en PVC : ils garantissent l'étanchéité entre les différentes couches et empêchent toute fuite de gaz.

Plaques conductrices : elles sont fabriquées en matériaux conducteurs et servent uniquement à transporter les électrons du MEA vers le circuit externe.

Joint en PTFE : résistants à la chaleur et aux produits chimiques, utilisés pour assurer une étanchéité renforcée autour du cœur de la cellule.

Couches de transport poreuses : elles facilitent la diffusion uniforme des gaz et permettent également le passage des électrons vers les électrodes.

Le MEA – Membrane Electrode Assembly : c'est la partie centrale de la pile, où se produisent les réactions électrochimiques entre l'hydrogène et l'oxygène, produisant ainsi l'électricité. C'est une membrane en Nafion où des couches minces de IrO_2 et Pt sont déposées sur ses faces.

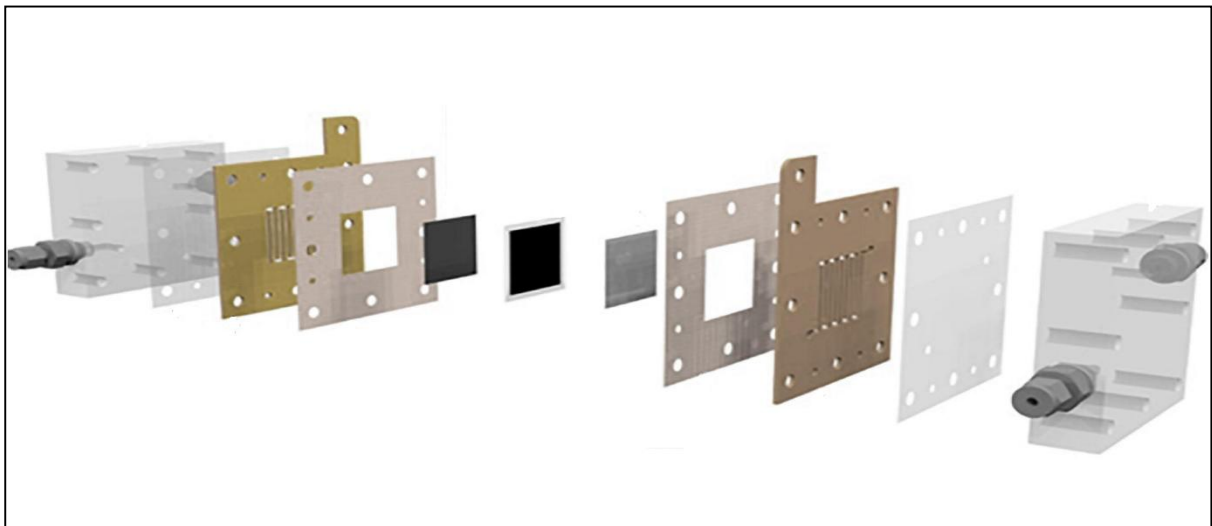


Figure II.2 : Différents éléments des cellules à membrane échangeuse de proton.

II.1.2. Produits chimiques

Lors du fonctionnement de ces cellules dans ces deux cas, électrolyseur ou pile à combustible, la membrane doit être humidifiée par de l'eau distillée ou par une solution de pH contrôlé. Ces solutions sont préparées à partir de réactifs analytiques de haute pureté et diluées avec précision, avec de l'eau distillée. Trois solutions différentes ont été retenues pour l'étude de l'évaluation des performances électriques de ces cellules.

- **Tout d'abord**, une solution tamponnée à $\text{pH} = 7$, composée d'un mélange équimolaire de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), a été préparée pour éventuelle étude à pH neutre. Une deuxième solution a été préparée à partir de sulfate de sodium et d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour une étude à pH au cœur de la cellule égale à 2. Cette configuration permet d'analyser le comportement des matériaux en milieu acide, notamment l'effet de la protonation sur la conductivité ionique et la stabilité des membranes. La troisième solution électrolytique est alcaline formée de sulfate d'ammonium et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de sorte que son pH est égale à 12. Cette configuration permet de simuler un environnement alcalin afin d'observer les phénomènes électrochimiques liés à la migration des ions hydroxydes (OH^-). Chaque solution a été préparée avec rigueur afin de garantir la reproductibilité des mesures électriques et électrochimiques. Les paramètres expérimentaux ont été soigneusement contrôlés pour permettre une interprétation fiable des résultats obtenus.

II.1.3. Electrolyseur à membrane échangeuse de proton (PEME)

Pour ce type de fonctionnement, une des cellules décrite précédemment est destinée pour une utilisation comme électrolyseur à membrane protonique. Ses deux extrémités sont hermétiquement scellées afin d'éviter toute fuite de gaz et d'assurer un contrôle strict du milieu réactionnel. Ce confinement permet de maintenir des conditions optimales pour la dissociation électrochimique de l'eau en hydrogène et en oxygène, un processus nécessitant une tension supérieure à la valeur d'équilibre thermodynamique, généralement comprise entre 1,5 V et 2,3 V. Cette surtension est essentielle pour compenser les pertes ohmiques, les limitations cinétiques, ainsi que les phénomènes de diffusion.

Les électrodes à membrane échangeuse de protons monolithiques offrent une conductivité protonique élevée tout en assurant une stabilité chimique et mécanique sur une large plage de pH (2 à 12), ce qui est crucial pour la durabilité du système. La zone active de réaction (25 mm \times 25 mm) optimise le contact entre le catalyseur, l'électrolyte et les gaz, favorisant ainsi une meilleure efficacité électrochimique.

Le courant électrique peut varier entre -1 A et 1 A, ce qui indique la capacité de la pile à fonctionner soit en mode électrolyse (courant positif), soit en mode pile à combustible (courant négatif), en fonction de la polarité appliquée.

II.1.4. Pile à combustible air/H₂ à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

Pour le fonctionnement en pile (PEMFC), la cellule est alimentée par de l'hydrogène préalablement préparé dans le PEME pour produire de l'énergie électrique. Le compartiment cathodique est ouvert à l'air ambiant, ce qui permet l'admission d'oxygène nécessaire à la réaction de combustion du carburant. Les deux orifices autour de l'électrode négative assurent une circulation optimale des gaz, garantissant un apport suffisant en oxygène et l'évacuation des produits de réaction (figure II.1).

I.2.Appareillage

L'étude électrochimique des électrolyseurs et piles à combustible est menée à l'aide de deux Potentiostats, selon la disponibilité des appareils, dont leur description est détaillée dans les paragraphes suivants.

I.2. 1. EC-Lab

Certaines mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat multicanal (modèle SP-300) muni du logiciel EC-Lab®, développé par BioLogic. Ce système se distingue par sa haute précision, rendue possible grâce à des convertisseurs analogique-numérique de résolution élevée, capables de détecter des tensions de l'ordre du microvolt (1 μ V) et des courants aussi faibles que le picoampère (1 pA). Une telle sensibilité en fait un outil particulièrement adapté à l'étude de matériaux à faible conductivité, de films minces, ou encore de capteurs électrochimiques de haute précision.

L'architecture logicielle EC-Lab® (figure II.3) intègre un large éventail de techniques électrochimiques fondamentales et avancées, telles que : la voltampérométrie cyclique (CV) pour l'analyse dynamique des réactions redox, la chronoampérométrie (CA) qui mesure l'évolution du courant sous potentiel constant, la chronopotentiométrie (CP) où le potentiel est suivi sous courant imposé, ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), méthodes clé pour caractériser les propriétés résistives et capacitatives des interfaces. Le logiciel supporte également des techniques spécifiques telles que la polarographie, la voltampérométrie à onde carrée, à impulsion différentielle, ainsi que des protocoles dédiés aux études de corrosion.

EC-Lab® permet en outre la réalisation de cycles de charge/décharge, indispensables pour l'évaluation des performances des dispositifs de stockage d'énergie (batteries, supercondensateurs). Le module intégré EC-Lab® Express facilite l'analyse en temps réel, la

modélisation des circuits équivalents, ainsi que l'extraction de paramètres essentiels tels que la capacité, la résistance interne ou l'énergie stockée.

Grâce à la compatibilité avec le module Frequency Response Analyzer (FRA), ce système réalise des mesures d'impédance d'une qualité exceptionnelle, même en présence de bruit, ce qui est crucial pour l'étude de systèmes complexes. Les données obtenues sont facilement exploitées dans EC-Lab® ou exportables pour des analyses complémentaires.

Ainsi, la flexibilité, la précision et la richesse fonctionnelle de l'environnement EC-Lab® en font une solution complète pour toute étude électrochimique approfondie.

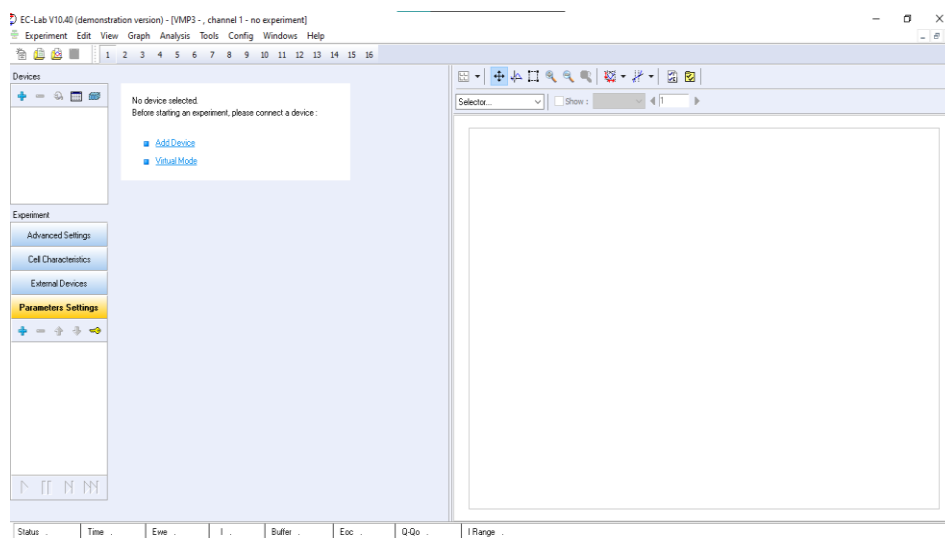


figure II.3: Fenêtre de dialogue du lancement du système EC-Lab.

I.2.2. Solartron 1287

L'étude électrique et électrochimique a été réalisée à l'aide d'un montage comprenant principalement un potentiostat Solartron 1287 associé à un impédancemètre Solartron 1260 (figure II.4). L'interface 1287A est équipée de deux voltmètres numériques haute résolution, permettant la mesure simultanée de la tension et du courant. Sa très grande précision, atteignant $1 \mu\text{V}$ pour l'électrode de référence et 1 pA pour l'électrode de travail, en fait un outil parfaitement adapté aux mesures nécessitant une grande sensibilité, notamment lorsque les signaux sont extrêmement faibles.

L'impédancemètre Solartron 1260 utilise un algorithme de corrélation monosinusoidale qui assure un faible niveau de bruit et un excellent rejet des harmoniques. La technique utilisée, appelée Analyse de Réponse en Fréquence (FRA), est particulièrement efficace dans les applications électrochimiques, où les signaux sont généralement de faible amplitude (quelques

millivolts) et souvent masqués par le bruit. Grâce à la combinaison du 1287A et du 1260A, il est possible de caractériser des cellules sur une large plage d'impédance.



figure II.4 : Dispositif constitué d'un potentiostat modèle Solartron 1287 associé à une impédance mètre de type Solartron 1260.

Enfin, les logiciels CorrWare et ZPlot sont utilisés pour piloter les essais électrochimiques, tandis que CorrView et ZView permettent de visualiser, analyser et interpréter les données expérimentales en temps réel, offrant ainsi un outil complet pour l'étude et l'analyse des phénomènes électrochimiques.

II.3. Techniques expérimentales :

II.3.1. Voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique d'électroanalyse qui repose sur la mesure du courant généré par les réactions électrochimiques à la surface d'une électrode, en réponse à une variation contrôlée du potentiel appliqué [27].

En voltampérométrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail est modulé au cours du temps, tandis que le courant I résultant est enregistré en fonction de ce potentiel. Les courbes obtenues, appelées voltampérogrammes, représentent l'évolution du courant en fonction du

potentiel : $I = f(E)$. La forme de la variation de potentiel (linéaire ou modulée) dépend de la technique voltampérométrique utilisée, chacune possédant ses spécificités analytiques.

Le courant mesuré dans le circuit est généralement composé de deux contributions principales : le courant faradique (I_f), directement lié aux réactions rédox se produisant à l'interface électrode/électrolyte et le courant capacitif (I_c), dû à la charge ou à la décharge de la double couche électrique formée à cette interface.

On distingue principalement deux techniques voltampérométriques [28] :

a) La voltampérométrie linéaire : cette méthode consiste à appliquer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à enregistrer le courant en réponse (Figure II.4). La courbe de polarisation, $I = f(E)$, permet d'analyser les phénomènes électrochimiques se produisant à l'interface entre l'électrode de travail et l'électrolyte, dans la plage de potentiels explorée, en révélant les zones d'oxydation ou de réduction des espèces présentes.

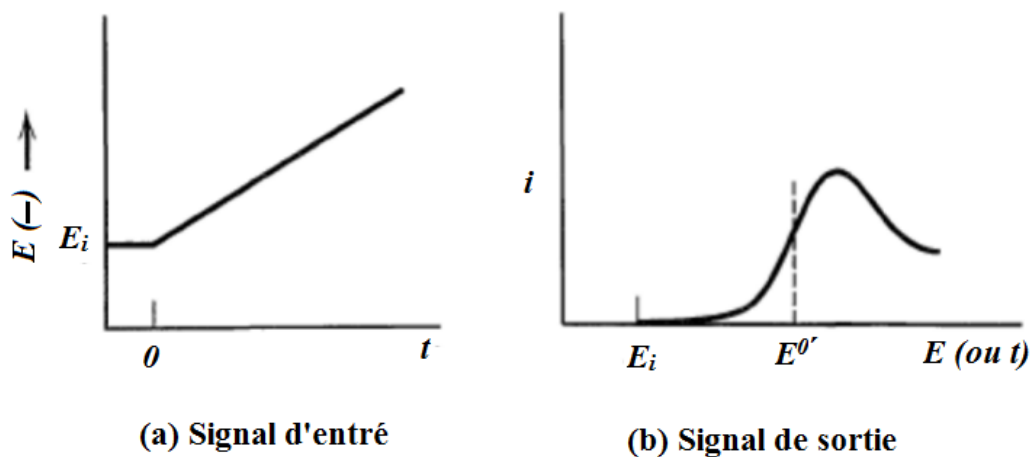


Figure II.5 : Schéma représentant les signaux : (a) d'entrée et (b) de sortie de la voltampérométrie linéaire [27].

b) La voltammétrie cyclique : Cette technique repose sur un balayage linéaire du potentiel selon un cycle aller-retour. Elle permet d'enregistrer les courbes $I = f(E)$ correspondant aux processus d'oxydation et de réduction d'un composé donné (Figure II.5). Elle est particulièrement utile pour étudier la cinétique des réactions rédox, en fonction du temps de mesure [27].

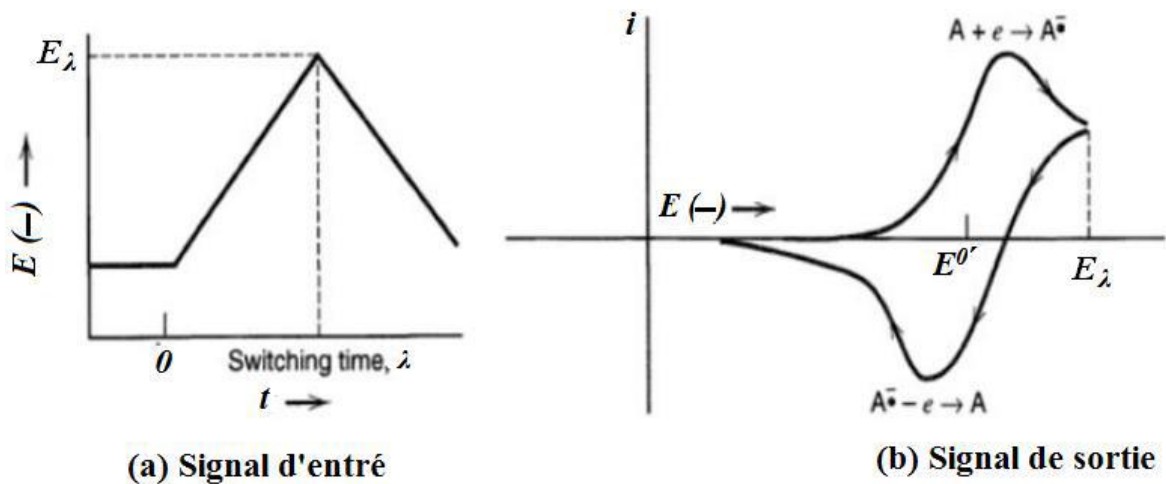


Figure II.6 : Schéma représentant les signaux : (a) d'entrée et (b) de sortie de la Voltampérométrie cyclique [27].

Conditions d'enregistrement :

Les voltampérogrammes ont été enregistrés en appliquant une variation contrôlée du potentiel à l'électrode de travail, entre les limites $E_{\min} = 1.5 \text{ V}$ et $E_{\max} = 2.2 \text{ V}$, avec une vitesse de balayage constante de 10 mV/s . Ce protocole de mesure a été utilisé pour analyser le comportement électrochimique des configurations suivantes : **cellule 7** (milieu neutre), **cellule 2** (milieu acide), **cellule 12** (milieu basique) ainsi que **cellule 2-7** (configuration asymétrique à gradient de pH).

II.3.2. Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique d'électrochimie analytique reposant sur l'application soudaine (en échelon) d'un potentiel constant à une électrode de travail, suivie de l'enregistrement du courant résultant en fonction du temps. Elle permet d'étudier les processus de transfert électronique, la cinétique des réactions électrochimiques, ainsi que la diffusion des espèces électroactives en solution.

Lorsqu'un potentiel est appliqué, une réaction d'oxydation ou de réduction démarre immédiatement à la surface de l'électrode. Le courant mesuré décroît généralement au cours du temps, car la concentration de l'espèce réactive à l'interface diminue sous l'effet de la réaction, et le transport des espèces vers l'électrode devient limité par diffusion. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell, qui relie le courant à la racine carrée du temps [28]:

$$I(t) = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$$

Où :

$I(t)$ est le courant à l'instant t , n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday, A est la surface de l'électrode, C est la concentration de l'espèce électroactive, D est le coefficient de diffusion.

Conditions d'enregistrement :

Dans le cadre de l'étude du comportement électrochimique des batteries, la technique de chronopotentiométrie a été utilisée afin de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps sous courant constant. Les valeurs de courant appliquées ont été soigneusement définies en fonction du régime nominal propre à chaque cellule, c'est-à-dire la valeur maximale admissible sans risque de dégradation des matériaux actifs. Ainsi, des courants de 7 mA, 17 mA, 14 mA et 12 mA ont été respectivement appliqués aux cellules 7, 2, 12 et 2-7 (cette dernière correspondant à une combinaison des cellules 2 et 7). Le respect de ces conditions garantit à la fois la fiabilité des mesures et la préservation de l'intégrité des systèmes testés.

II.3.3. Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un courant constant à l'électrode de travail et à enregistrer l'évolution de son potentiel en fonction du temps. Elle constitue un outil fondamental pour l'évaluation des performances des générateurs électrochimiques, en particulier des batteries. Elle permet d'estimer la **capacité expérimentale**, la **durée de décharge**, ainsi que l'**énergie stockée** à partir des courbes chronopotentiométriques [27]. Deux expressions fondamentales décrivent cette méthode :

- **Équation de Sand**, applicable au temps limite (transition) :

$$t = \frac{\pi DC^2 F^2}{4I^2}$$

- **Équation de l'évolution du potentiel avant le point de transition (τ) :**

$$E(t) = E_0 + \frac{2I}{\sqrt{\pi} nFAC\sqrt{D}} \times \sqrt{t}$$

Où :

$E(t)$: potentiel à l'instant t , E_0 : potentiel initial, I : courant appliqué (constant), n : nombre d'électrons transférés, F : constante de Faraday (96485 C/mol), A : surface de l'électrode (cm^2), C : concentration de l'espèce électroactive (mol/cm^3), D : coefficient de diffusion (cm^2/s) et t : temps (s).

Conditions d'analyse :

Dans le cadre de l'étude du comportement électrochimique des batteries, la technique de chronopotentiométrie a été utilisée pour analyser l'évolution du potentiel en fonction du temps sous l'application d'un courant constant. Des intensités spécifiques ont été appliquées à chaque cellule, en accord avec leurs caractéristiques nominales respectives : 7 mA pour la cellule 7, 17 mA pour la cellule 2, 14 mA pour la cellule 12, et 12 mA pour la cellule 2-7 (correspondant à une configuration combinée des cellules 2 et 7). Cette approche a permis de suivre les réponses potentielles caractéristiques de chaque système et d'évaluer leur performance électrochimique dans des conditions strictement contrôlées.

Chapitre III:

Résultats et discussion

Avant l'évaluation des rendements et/ou efficacités des différents maillons de la chaîne P-H-P, le comportement électrochimique de l'électrolyseur et de la pile à combustible est étudié.

Cette étude vise l'évaluation du rendement et/ou efficacité énergétique d'une chaîne de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique (sous forme d'hydrogène) puis sa restitution en énergie électrique. Cette chaîne est symbolisée, dans la littérature, par le terme P-H-P où P désigne l'énergie (Power) et H le dihydrogène. Cette chaîne est constituée donc de deux maillons à membrane échangeuse de proton (Nafion) humidifiée par une solution de pH donné et d'électrodes en IrO₂ (pour l'électrode positive) et Pt (pour la négative). Le premier maillon est utilisé en tant qu'électrolyseur (PEME pour l'anglais : protonic exchange membrane electrolyzer), cependant le second est une pile H₂/air (PEMFC pour l'anglais : protonic exchange membrane fuel cell). Afin de distinguer ces cellules étudiées à différents pH de la solution en contact avec les faces de la membrane, la valeur du pH est ajoutée à la fin de l'abréviation de ces cellules. Parmi ces cellules, les deux dernières sont dites cellule à double électrolyte où les faces de leurs membranes sont en contact avec deux solutions de pH différents. Elles sont utilisées pour tenter l'amélioration de leur efficacité énergétique. Le tableau III.1 regroupe l'ensemble de ces cellules avec leurs noms abrégés.

Tableau III.1 Notation des différentes cellules de la chaîne P-H-P étudiées.

Compartiments	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
pH	2	2	7	7	12	12	2	7	7	2
Electrolyseur	PEME2		PEME7		PEME12		-		PEME72	
Pile	PEMFC2		PEMFC7		PEMFC12		PEMFC27		-	

III.1 Etude du chaîne : Power-H₂-Power (P-H-P) à pH = 7

Avant l'évaluation des rendements et/ ou efficacités relatifs aux différents maillons de la chaîne P-H-P, le comportement électrochimique de l'électrolyseur et de la pile à combustible est étudié.

III.1.1 Caractéristiques électrochimiques à pH = 7

L'évolution de la tension U, aux bornes de la cellule, en fonction de l'intensité du courant I, qui traverse l'électrode de travail, enregistrée sur les deux cellules électrochimiques (PEME7 et PEMFC7) à membranes échangeuses protoniques émergée dans une solution de pH = 7. La figure III.1 montre la variation de la tension (U) en fonction du courant (I) au cours d'une électrolyse (PEME7 courbe noire ; a) et au cours d'une décharge d'une pile à combustible

PEMFC7 (courbe rouge ; b). Lors de l'électrolyse de l'eau (figure III.1 a), lorsque la tension aux bornes de la cellule varie entre 1,5 V et 2,2 V, l'intensité du courant augmente progressivement en partant d'une valeur de l'ordre du mA ($U = 1.5$ V) jusqu'à plus de 250 mA ($U = 2.2$ V). Cette courbe est située largement au-dessus de la droite d'équation $U = 1.23$ V (figure III.1 c) relative à l'électrolyse réversible de l'eau. L'écart entre ces deux courbes (a et c) est dû aux surtensions de dégagement de H_2 et O_2 et à la chute ohmique de la tension ($\eta_a + |\eta_c| + R_s I$). Cet écart varie de 0.27 et 0.97 V constitue le facteur principal de la perte d'énergie d'électrolyse (faible rendement énergétique). D'autre part, les valeurs du courant enregistrées sont relativement faibles par rapport à celles de littérature concernant les électrolyseurs à membrane. Ceci peut être dû à la nature des électrodes qui est étroitement liée aux surtensions de dégagement de l'hydrogène et surtout de l'oxygène.

La courbe b de la figure III.1 montre l'évolution de l'intensité du courant lorsque la tension aux bornes de la pile à combustible H_2 /air décroît de 0,8 V à environ 0 V. Le courant de décharge de cette pile à combustible peut atteindre également 250 mA. La position de la courbe b par rapport c montre la perte d'énergie électrique due aux surtensions de l'oxydation de H_2 et de la réduction de O_2 sur les électrodes en plus de la chute ohmique. Ceci abaisse l'énergie électrique recueillie de la pile et par conséquent réduit son rendement énergétique.

Les allures des courbes a et b de la figure III.1 sont typiques des électrolyseurs et piles à combustibles de la littérature [33] [34].

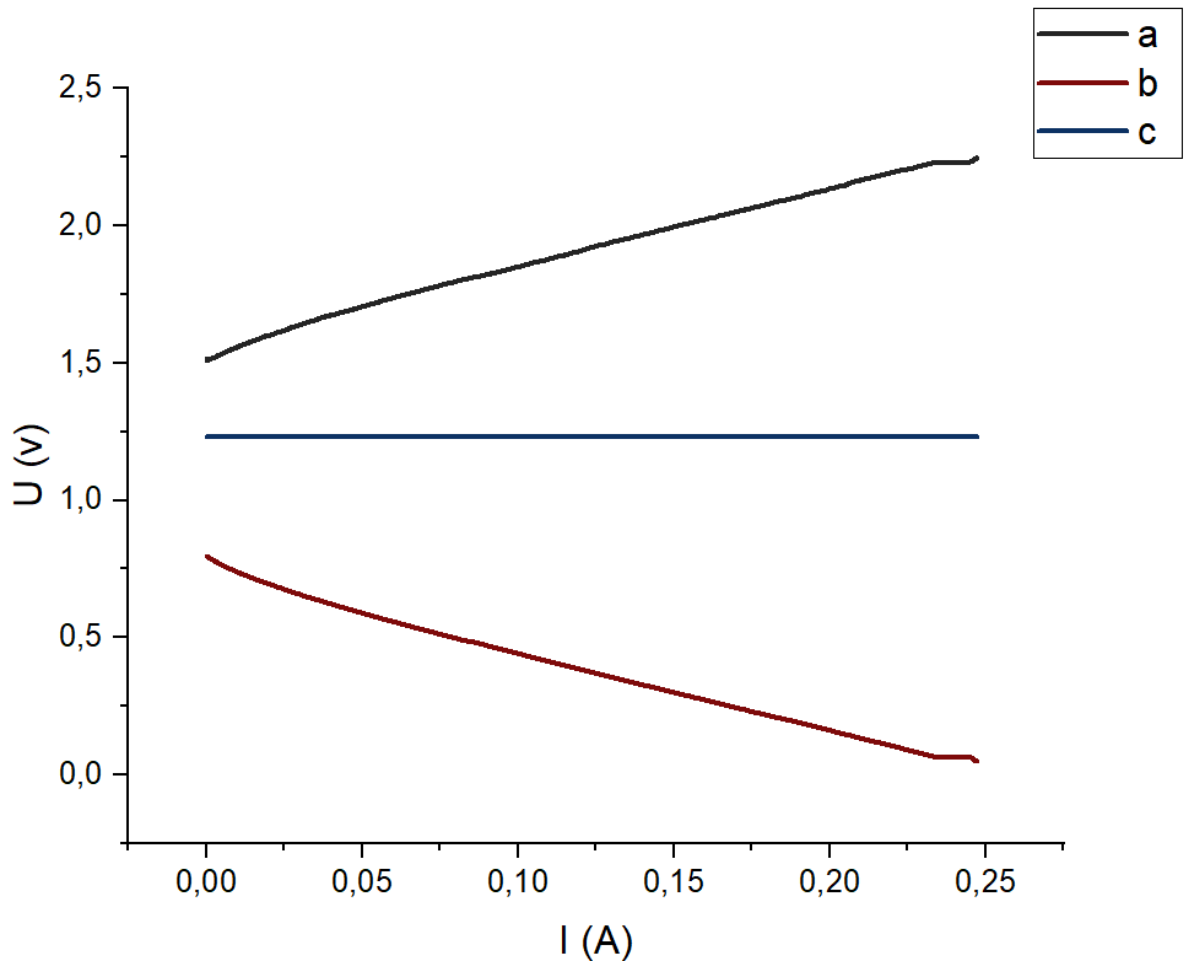


Figure III.1 : Courbes U-I enregistrées, à température ambiante, (a) lors d'une électrolyse de l'eau sur PEME7, (b) lors d'une décharge de la pile PEMFC7 comparées à la courbe (c) relative à leur fonctionnement idéal.

III.1.2 Etude de la production d'hydrogène à pH = 7

Le dégagement d'hydrogène, sur la cathode, a été suivie par chronoampérométrie à tension imposée de 2.2 V. Dans cette expérience, la courbe I-t a été enregistrée, sur la cellule PEME7, pour évaluer la quantité d'électricité totale (Q_{th}) consommée lors de cette électrolyse.

La figure III.2 montre l'évolution de l'intensité du courant avec le temps lors d'une électrolyse de l'eau, à pH = 7, effectuée dans la même cellule du paragraphe précédent. Elle montre une chute brusque du courant d'une valeur de 345 mA pour atteindre une intensité de l'ordre de 30 mA. Ensuite, l'intensité du courant d'électrolyse reste pratiquement stable durant le reste de l'expérience. Ce comportement indique que la réaction est relativement rapide au départ en raison de la disponibilité initiale des espèces réactives (H^+) à l'électrode, puis devient lente à cause de la faible diffusivité de H^+ en milieu neutre. Lors de cette électrolyse qui a duré 50

min, un volume de 5 mL de dihydrogène (H_2) est collecté, ce qui confirme que l'électrolyse de l'eau a bien eu lieu, même si l'efficacité reste limitée à ce pH neutre. Cette expérience met en évidence les difficultés de dissociation de l'eau en absence d'un pH favorable, en raison de la faible conductivité et de la lenteur des réactions électrochimiques dans ces conditions.

L'intensité du courant au cours de l'électrolyse potentiostatique (345 mA) est en très bon accord avec celle observée en régime potentiodynamique (figure III.1a) où le courant maximal est autour de 250 mA lorsque la tension voisine la valeur 2,2 V. Ainsi, la quantité d'électricité consommée lors de cette électrolyse est de 69.2 A

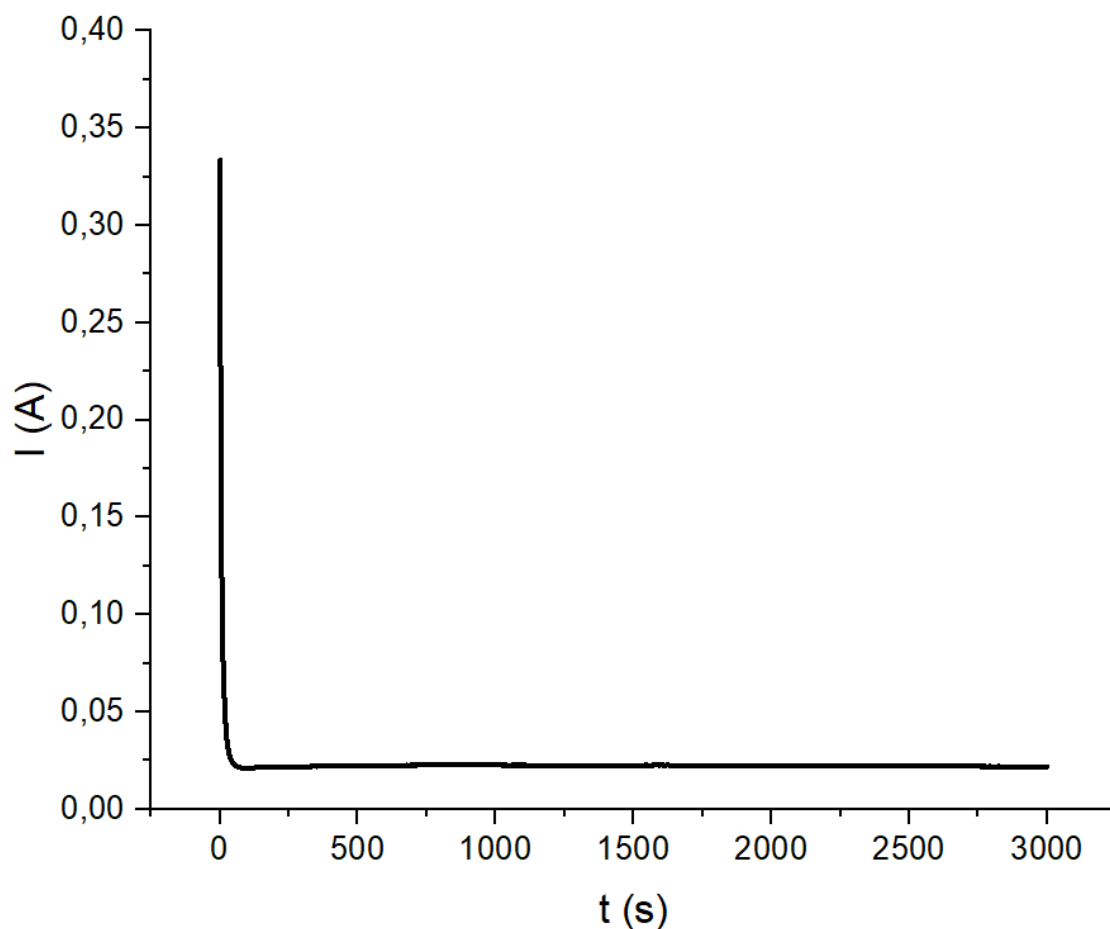


Figure III.2 : Evolution de l'intensité du courant avec le temps lors de l'électrolyse de l'eau à une tension de 2.2 V, à pH = 7 et à température ambiante.

Rendement faradique

Suite aux résultats de l'électrolyse de l'eau à pH = 7, les rendements : faradique, de tension et énergétique peuvent être déterminés. Le rendement, qui s'exprime généralement en pourcentage (%), est défini comme le rapport entre la quantité réelle de produit obtenue et la quantité théorique

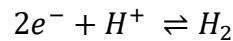
maximale attendue selon l'équation chimique stœchiométrique [32] .Le rendement faradique, peut être donc donnée par la relation suivante :

$$\eta_f = \frac{Q_{exp}}{Q_{th}} \times 100\%$$

Avec Q_{th} et Q_{exp} représentent respectivement la quantité d'électricité totale et celle utilisée expérimentalement dans la production de H_2 . De plus, Q_i peut être calculée selon:

$$Q_i = \frac{m_i}{M} nF$$

Où F la constante de Faraday ($96485 \text{ A s mol}^{-1}$), M est la masse molaire de H_2 , n représente le nombre d'électron ($n = 2$) échangés lors de la réaction :



et m_i soit égale à m_{th} : la masse théorique d'hydrogène lorsque toute l'électricité est utilisée dans la formation de H_2 ou m_{exp} : la masse réelle d'hydrogène obtenue lors de cette électrolyse.

De ce fait, l'expression du rendement faradique peut être simplifiée à :

$$\eta_f = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$$

La masse réelle m_{exp} est déterminé en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits en prenant la constante des gaz parfait $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, la pression atmosphérique $P = 101327 \text{ Pa}$ et la température ambiante $T = 298 \text{ K}$. On trouve dans ces conditions : $m_{exp} = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ soit 0.41 mg .

D'autre part, m_{th} peut être déduite de l'équation : $Q_{th} = \frac{nFm_{th}}{M}$ avec $Q_{th} = 69.2 \text{ A s}$ déduite de l'intégration de la courbe chronoampérométrie. Ceci donne une masse théorique $m_{th} = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ soit 0.72 mg . Ces valeurs de m_{exp} et de m_{th} conduisent à un rendement faradique de : $\eta_f = 57\%$. Cette valeur, bien qu'elle soit inférieure à celles des électrolyseurs industriels 96% [35], est très satisfaisante vue les conditions de travail sévères. Ceci peut être dû d'une part, à la valeur réelle de la pression de H_2 produit qui est supérieure à 1 atm. D'autre part, les pertes du gaz dihydrogène lors de sa collecte surtout à travers les connections entre la cellule et réservoir de stockage.

Rendement en tension

Le rendement en tension de l'électrolyse de l'eau est défini comme étant le rapport de la tension d'équilibre thermodynamique de la cellule, dans les conditions standards, $U_{th} = 1.23 \text{ V}$, à la tension réelle de la cellule, U_{exp} , mesurée dans les conditions de l'électrolyse [36]. Le rendement en tension, en pourcentage, s'exprime donc par :

$$\eta_U = \frac{U_{th}}{U_{exp}} \times 100\%$$

Etant donné que la tension d'électrolyse est fixée à 2.2 V, le rendement en tension vaut donc : $\eta_U = 56\%$. Ce rendement est tout à fait normal puisque la tension réelle représente la somme de la tension thermodynamique, les surtensions anodique et cathodique, la chute ohmique de la tension due à la migration des ions dans l'électrolyte et la membrane et tout autre perte par réaction parasite [37]. Les valeurs de certains de ces termes, en particulier la surtension de dégagement d'oxygène, sont importants, le rendement en tension se trouve réduite à moins de 60%.

Rendement énergétique

Le rendement énergétique (η_u) d'un électrolyseur est défini par le rapport entre l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction de l'électrolyse de l'eau et l'énergie électrique (W_{exp}) fourni lors de cette électrolyse. Donc il peut être exprimé [38] par :

$$\eta_W = \frac{\Delta_r H^0}{W_{exp}} = \frac{\Delta_r H^0}{Q_{EXP} U_{exp}} = \frac{58.5}{39.4 \times 2.2} = 67\%$$

Cette valeur est très faible et souvent dans la littérature on utilise l'efficacité énergétique au lieu du rendement.

III.1.3 Etude d'une pile à combustible H₂/air à pH = 7

Après l'étude précédente à pH = 7, une quantité d'hydrogène (5 mL) est produite par électrolyse pour servir comme combustible de la pile H₂/air (PEMFC7). Ensuite, cette pile est déchargée à un régime qui correspond à un courant d'intensité égale à 7.0 mA. La figure III.3 montre l'évolution de la tension de cette pile au cours du temps avec une tension de coupure de courant fixée 0 V. La force électromotrice initiale de cette pile est de 0.76 V proche de la valeur maximale mentionnée par le fabricant (0.9 V). Lorsque la pile débite un courant, la tension à ses bornes varie brusquement de 0.76 à 0.73 V reflétant une faible chute ohmique révélant une

résistance de la membrane hydratée faible. Ensuite, la tension de la cellule reste pratiquement stable en montrant un bon palier de décharge. En fin de décharge, une chute brutale de la tension synonyme de l'épuisement du combustible. La décharge de la pile dans ces conditions a duré 32.67 min.

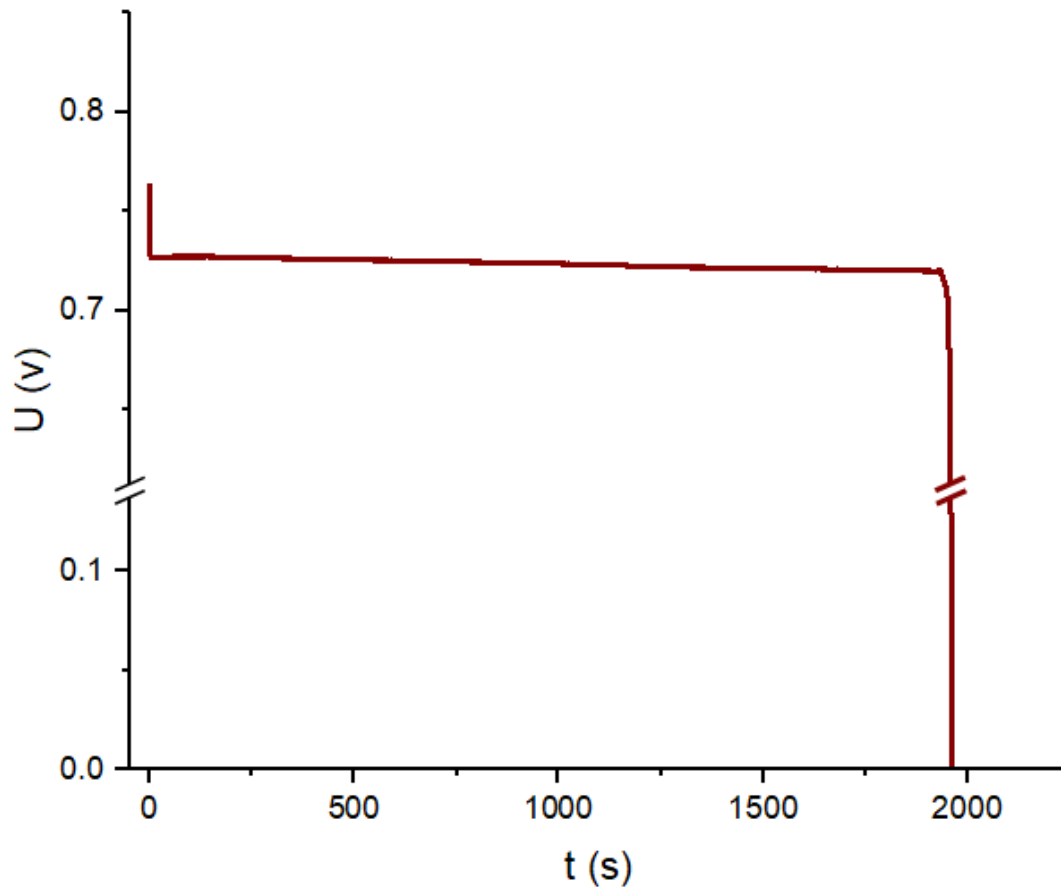


Figure III.3 Evolution de la tension aux bornes de la pile PEMFC7 avec le temps, pendant la décharge sous un courant de 7.0 mA, à température ambiante.

Rendement faradique

Du paragraphe précédent, la quantité d'électricité fournie par la pile lors de la décharge est de : $Q_{exp} = 13.72 \text{ A s}$. D'autre part, la quantité d'électricité théoriquement fournie lorsque 5 mL d'hydrogène sont réagis, calculée de la même manière qu'auparavant, est égale à 39.44 A s. De ce fait le rendement faradique devient : $\eta_f = 38\%$. Cette valeur faible montre la nécessité d'améliorer considérablement le dispositif expérimental. En effet, le contrôle de la pression de l'hydrogène devrait améliorer le rendement faradique. Ainsi,

le passage de l'air à l'oxygène en tant que comburent pour former une pile H₂/O₂ devrait avoir un effet très positif.

Rendement en tension

Etant donné que la tension de fonctionnement de la pile varie très peu, une valeur moyenne de la tension de 0.724 V a été retenue pour le calcul du rendement en tension. Pour une pile, le rendement en tension est égal à :

$$\eta_U = \frac{U_{exp}}{U_{th}} \times 100\%$$

Sachant que $U_{th} = 1.23 \text{ V}$, le rendement en tension de la pile est estimé à : 59%. Cette valeur est très comparable à celle du rendement en tension de l'électrolyseur.

Rendement énergétique

Le rendement énergétique (η_w) d'un pile est défini par le rapport entre l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction de l'électrolyse de l'eau et l'énergie électrique (W_{exp}) fourni lors de cette électrolyse. Donc il peut être exprimé par :

$$\eta_w = \frac{W_{exp}}{\Delta_r H^0} = \frac{Q_{exp} U_{exp}}{\Delta_r H^0} = \frac{13.7 \times 0.72}{58.5} = 17\%$$

III.2 Etude de la chaîne : Power-H₂-Power (P-H-P) à pH = 2

Dans les paragraphes suivants, une chaîne P-H-P sera étudiée sur deux cellules (PEME2 et PEMFC2) à membranes en Nafion humidifiée avec une solution contenant H₂SO₄ et Na₂SO₄ de pH = 2. Les étapes et les démarches utilisées dans la section III.1 seront maintenues.

III.2.1 Caractéristique électrochimique à pH = 2

La courbe (a, en noire) de la figure III.4 représente la variation de tension d'électrolyse de la cellule PEME2 en fonction du courant qui la traverse. Elle montre une augmentation progressive de l'intensité de courant, avec la tension, entre 360 mA (à U = 1.5 V) et 560 mA en fin de balayage de tension (2.2 V) ; ce qui est habituel pour ce type de cellule [39]. Ceci montre que cette cellule peut supporter des courants d'électrolyse nettement supérieurs à ceux de la cellule PEME7. En effet, le courant qui traverse la cellule PEME2 au début de balayage (370 mA) est supérieur à celui de la cellule PEME7 en fin de balayage (quelques mA). Ainsi, le courant généré par la cellule PEME2 en fin de balayage (570 mA) fait le double de celui de

PEME7 (250 mA). Ceci peut être dû à une réduction considérable de la résistance globale de la cellule lorsque le pH passe de 7 à 2. En effet, la résistance totale de la cellule dépend étroitement à celle de la membrane protonique qui est liée directement à sa protonation.

La figure III.4-b représente également l'évolution de l'intensité du courant lors du balayage de la tension aux bornes de la cellule PEMFC2. Elle montre aussi que l'intensité du courant augmente avec la tension de la pile ; ce qui est en accord avec la littérature [40]. Cette cellule peut générer des courants largement supérieurs à ceux de la pile PEMFC7. En effet, l'intensité maximale du courant débité par la pile PEMFC2 (550 mA) est double de celle de PEMFC7. Ainsi, elle est pratiquement égale à l'intensité observée lors de l'étude de PEME2.

Ainsi, la figure III.4 met en évidence le bon fonctionnement de ce système dans les deux sens du transfert énergétique : électrolyseur (PEME2) et pile à combustible (PEMFC2) opérant tous deux en conditions acides (pH = 2).

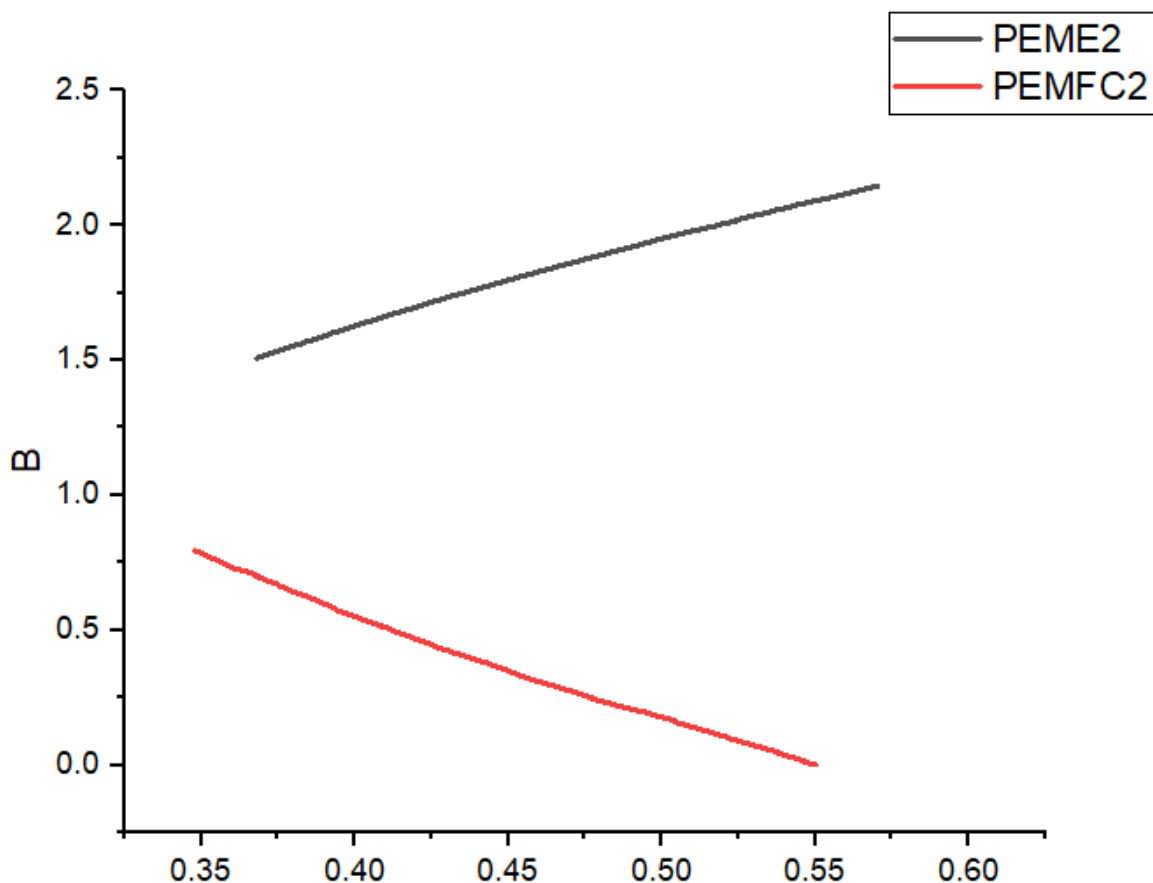


Figure III.4 : Evolution de la tension des cellules (a) PEME2 et (b) PEMFC2 enregistrée à $v_b = 10 \text{ mV s}^{-1}$ et à température ambiante.

III.2.2. Etude de la production d'hydrogène à pH = 2

Le dégagement d'hydrogène à la cathode a été suivi par chronoampérométrie à tension imposée de 2,2 V.

Dans cette expérience, la courbe I-t a été enregistrée sur la cellule PEME2, fonctionnant à pH = 2, afin d'évaluer la quantité totale d'électricité Q_{th} consommée lors de l'électrolyse. La figure III.5 illustre l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps lors de l'électrolyse de l'eau dans un milieu acide. Un pic initial de courant de 0,26 A est observé, suivi d'une chute rapide vers une valeur stable avoisinant 0,085 A, qui se maintient durant l'essentiel de la durée de l'électrolyse (3000 s). Ainsi, la quantité d'électricité consommée lors de cette électrolyse est de 276.45 A s

Ce comportement traduit une première phase transitoire capacitive, où les réactions électrochimiques s'enclenchent rapidement grâce à la forte disponibilité des ions H^+ à l'électrode, suivie d'un régime stationnaire où la cinétique de la réaction devient stable, favorisée par la bonne conductivité du milieu acide.

Par ailleurs, la production de 17 mL de dihydrogène (H_2) durant l'expérience confirme le bon fonctionnement du dispositif et met en évidence l'efficacité accrue du processus en pH acide, comparée à celle observée en milieu neutre (cellule PEME7). Cette performance s'explique par la meilleure conductivité ionique et la rapidité des réactions électrochimiques dans un tel environnement

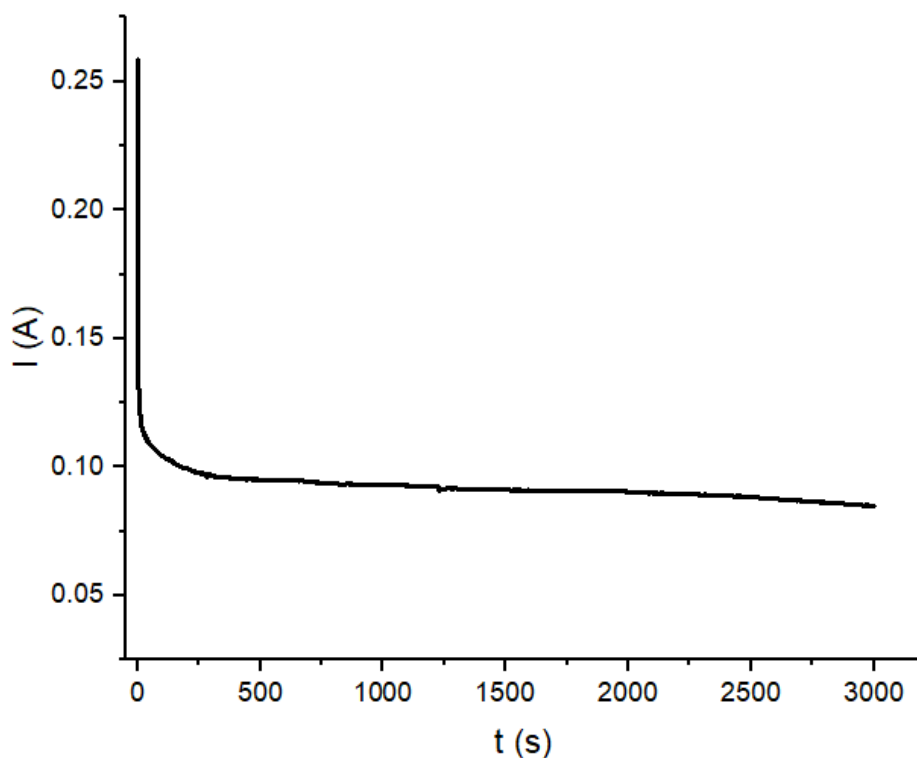


Figure III.5 : Evolution de l'intensité du courant en fonction du temps lors de la formation de H₂ dans la cellule PEME2 à tension imposée de 2.2 V.

Après avoir décrit le comportement électrochimique observé durant l'électrolyse à pH = 2, nous passons maintenant au calcul du rendement de production d'hydrogène afin d'évaluer l'efficacité de cette expérience.

Rendement faradique

De la figure précédente, la quantité d'électricité qui devrait théoriquement être fournie par la pile lors de la décharge est de : $Q_{th} = 276 \text{ A s}$. D'autre part, la quantité d'électricité réelle fournie lorsque 17 mL d'hydrogène sont réagis, calculée de la même manière qu'auparavant (Pareil avec PEME7), est égale à 133 A s. De ce fait le rendement faradique devient : $\eta_f = 48\%$. Cette valeur est significativement inférieure aux valeurs attendues dans un électrolyseur PEM fonctionnant dans des conditions optimisées (typiquement 95–99 % selon [41]). Ce faible rendement peut être attribué à plusieurs facteurs : pertes par résistances internes, mauvaise évacuation des gaz produits. L'ensemble de ces phénomènes conduit à une perte considérable de l'électricité consommée, ce qui diminue fortement l'efficacité du processus.

Rendement en tension

Etant donné que la tension d'électrolyse est fixée à 2.2 V, qui est la même que celle utilisée pour PEME7 ainsi, la tension d'équilibre thermodynamique de la cellule, dans les conditions standards, reste $U_{th} = 1.23$ V, le rendement en tension de PEME2 vaut également : $\eta_U = 56\%$. Ce rendement est relativement faible par rapport à ceux cités dans la littérature [39]. Cette diminution s'explique par les mêmes faits cités dans les paragraphes précédents. Il convient de noter que certains de ces facteurs, comme la surtension de dégagement de l'oxygène, ont un impact important. De plus, les conditions expérimentales, notamment la température, n'étaient pas idéales, ce qui a contribué à la baisse du rendement.

Rendement énergétique

Le rendement énergétique η_w dans le cas d'une électrolyse sous tension imposée constante, est défini par le rapport entre l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction de l'électrolyse de l'eau et l'énergie électrique (W_{exp}) fourni lors de cette électrolyse.

$$\eta_w = \frac{\Delta_r H^0}{W_{exp}} = \frac{\Delta_r H^0}{Q_{EXP} U_{exp}} = \frac{199}{133 \times 2.2} = 68\%$$

Dans ces conditions, le rendement énergétique η_w est d'environ 68%, une valeur sensiblement inférieure à celles couramment rapportées dans la littérature spécialisée, où des rendements dépassant 80–90 % [42] sont généralement observés pour des systèmes PEM bien optimisés.

Cette divergence peut être attribuée aux conditions réelles de fonctionnement, notamment aux pertes liées aux surtensions, à la résistance ohmique interne de la cellule, ainsi qu'à d'éventuelles inefficacités de récupération de l'hydrogène.

III.2.3 Etude d'une pile à combustible H₂/air à pH = 2

Après l'étude précédente à pH = 2, une quantité d'hydrogène (17 ml) est produite par électrolyse pour alimenter une pile à combustible de type H₂/air (PEMFC2). Cette pile est ensuite déchargée sous un régime correspondant à une intensité de courant d'environ 12.5 mA.

La figure III.6 montre l'évolution de la tension de la pile au cours du temps, avec une tension de coupure fixée à 0 V. Au démarrage, la pile présente une tension initiale de 0,73 V, proche des valeurs attendues pour ce type de pile, traduisant une bonne réactivité initiale. Une légère chute ohmique est rapidement observée, et la tension se stabilise rapidement autour de 0,69 V. Cette phase stationnaire, qui se prolonge pendant près de 5400 secondes, indique un bon

fonctionnement électrochimique de la cellule, favorisé par une disponibilité continue du dihydrogène et une conductivité élevée du milieu acide.

À la fin du cycle de décharge, une chute brutale de la tension est observée, atteignant 0 V, ce qui traduit l'épuisement total du combustible et l'arrêt des réactions électrochimiques. Ce comportement caractéristique des piles PEM confirme que la disparition de l'alimentation en hydrogène entraîne une perte immédiate de la tension.

Ainsi, la figure III.6 met en évidence un comportement typique d'une pile PEM en milieu acide, caractérisé par une stabilité prolongée et une coupure nette en fin de fonctionnement, en adéquation avec les performances attendues et les observations expérimentales antérieures.

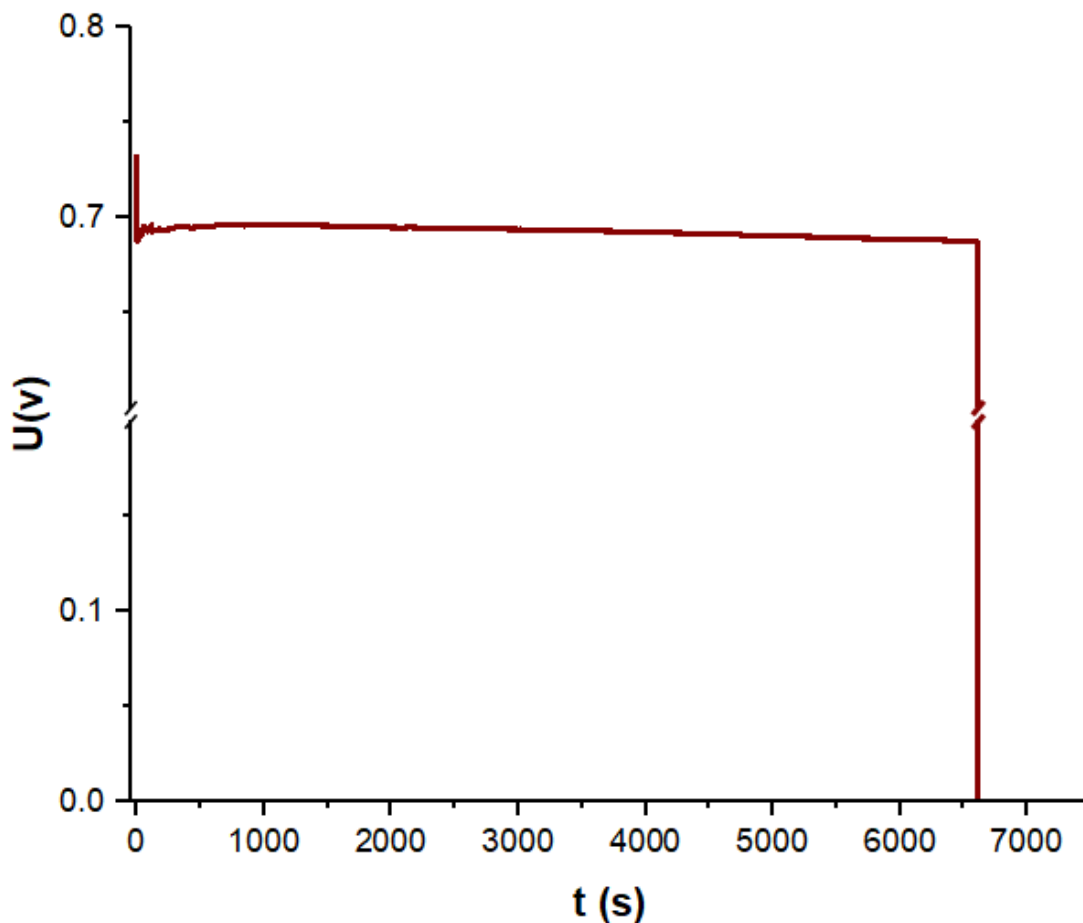


figure III.6 : Evolution de la tension aux bornes de la pile PEMFC 2 avec le temps, pendant la décharge sous un courant de 12.5mA, à température ambiante.

Après avoir décrit le comportement électrochimique observé durant la pile à pH = 2, nous passons maintenant au calcul de le rendement de production d'hydrogène afin d'évaluer l'efficacité de cette expérience.

Rendement faradique

Du paragraphe précédent, la quantité du rendement fournie par la pile lors de la décharge est de : $Q_{th} = 133$ A s. D'autre part, la quantité d'électricité théoriquement fournie lorsque 17 mL d'hydrogène sont réagis, calculée de la même manière qu'auparavant, est égale à 83 A s. De ce fait le rendement faradique devient : $\eta_f = 62\%$. Cette valeur, plus élevée que la précédente (celle de PEMFC7), montre une amélioration du rendement faradique, qui est due vraisemblablement à l'effet du pH de la solution en contact avec la membrane sur la résistance totale de la cellule.

Rendement en tension

Etant donné que la tension de fonctionnement de la pile (figure III.6) varie très peu, une valeur moyenne de la tension de 0.69 V a été retenue pour le calcul du rendement en tension. Sachant que $U_{th} = 1.23$ V, le rendement en tension de la pile PEMFC2 est estimé à : $\eta_U = 56\%$. Cette valeur est très comparable à celle du rendement en tension de l'électrolyseur (PEME2).

Rendement énergétique

Le rendement énergétique de la pile H2/air PEMFC2 est :

$$\eta_w = \frac{W_{exp}}{\Delta_r H^0} = \frac{Q_{exp} U_{exp}}{\Delta_r H^0} = \frac{83 \times 0.69}{199} = 29\%$$

Ce rendement est plus faible que le rendement de l'électrolyseur PEME2 ainsi que celle de la pile PEMFC7. Le rendement énergétique est étroitement lié aux conditions opératoires et en particulier à la pression d'hydrogène, à la perte des gaz.

III.3 Etude de la chaîne : P-H-P à pH = 12

La chaîne P-H-P sera étudiée, de la même manière, sur les deux cellules PEME12 et PEMFC12 où leurs membranes seront humidifiées avec une solution, de pH = 12, contenant $(NH_4)_2SO_4$ et NaOH.

III.2.1 Caractéristique électrochimique à pH = 12

L'évolution de la tension U, aux bornes de la cellule, en fonction de l'intensité du courant I, qui traverse l'électrode de travail est enregistrée (figure III.7) sur les deux cellules électrochimiques : PEME12 et PEMFC12 à membranes échangeuses protoniques émergées dans une solution de pH = 12. La figure III.7-a (en noir) correspond à l'électrolyseur PEME12

et III.7-b celle de la décharge de la pile à combustible PEMFC12 (en rouge). Lorsque la tension de la cellule varie entre 1,5 V et 2,2 V, le courant d'électrolyse varie entre 350 et 550 mA. Ceci montre un fonctionnement de cet électrolyseur PEME12 comparable à celui de PEME2. Cependant, la courbe de décharge montre que de la pile PEMFC12 débite un courant inférieur à 100 mA. Ce courant est largement inférieur à ceux débités par les piles PEMFC2 et PEMFC7. Ceci montre un mauvais fonctionnement de la pile à combustible au pH très alcalins.

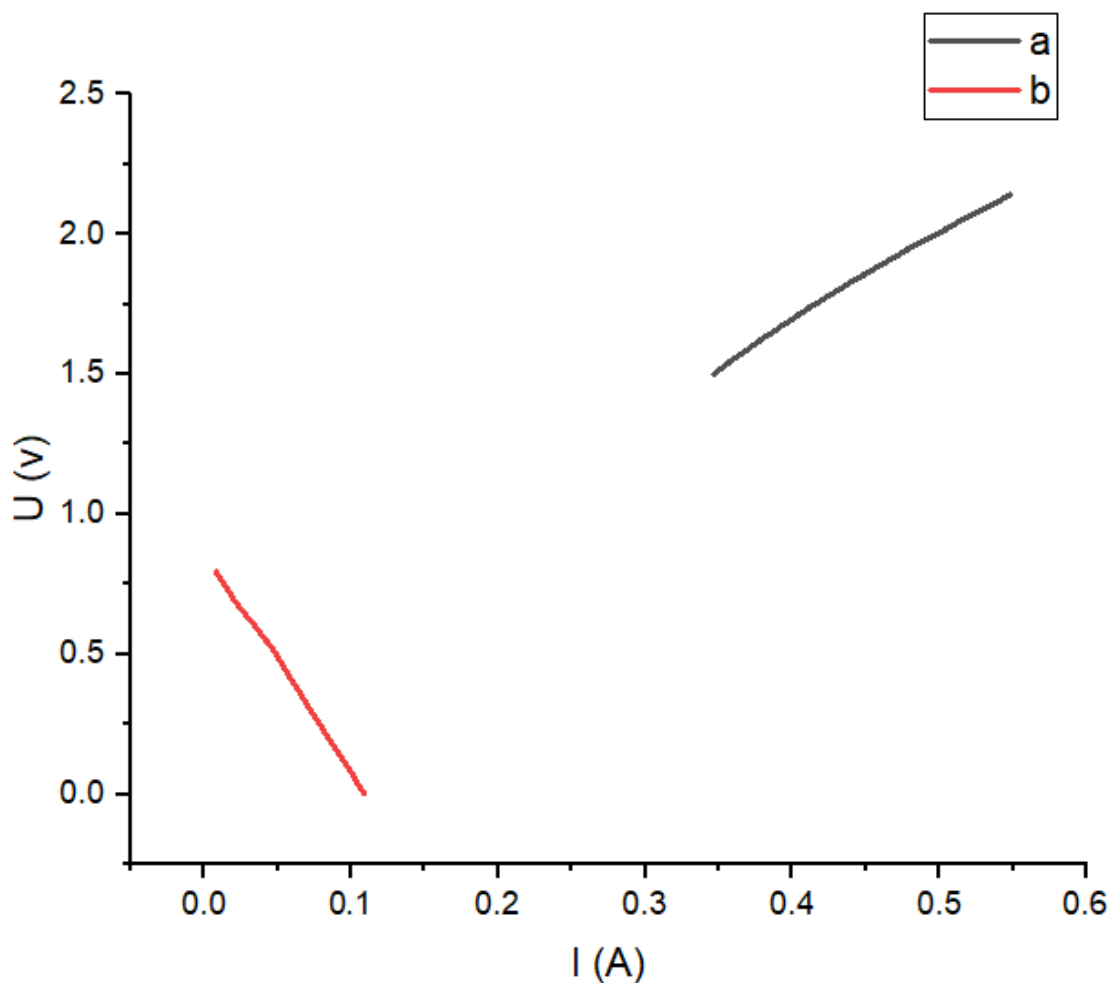


FIGURE III. 7: Courbes voltampérométriques des deux cellules (a) PEME12 et (b) PEMFC12 enregistrées à $v_b = 10 \text{ mV s}^{-1}$ et à température ambiante.

III.3.2 Etude de la production d'hydrogène à pH = 12

La figure III.8 présente l'évolution de l'intensité du courant, avec le temps, lors de l'électrolyse de l'eau où la membrane est en contact avec un milieu fortement basique (pH = 12). Le graphe révèle une diminution brusque de l'intensité du courant entre 550 et 150 mA environ. Ensuite le courant diminue lentement et se stabilise autour de 130 mA en fin d'expérience (3000 s). La stabilité du courant autour de 130 mA confirme l'établissement d'un régime stationnaire où la

vitesse de génération du dihydrogène devient constante. Le résultat de cette électrolyse est soutenu par la collecte de 14 mL de H₂, indiquant une bonne efficacité de l'électrolyse dans ces conditions.

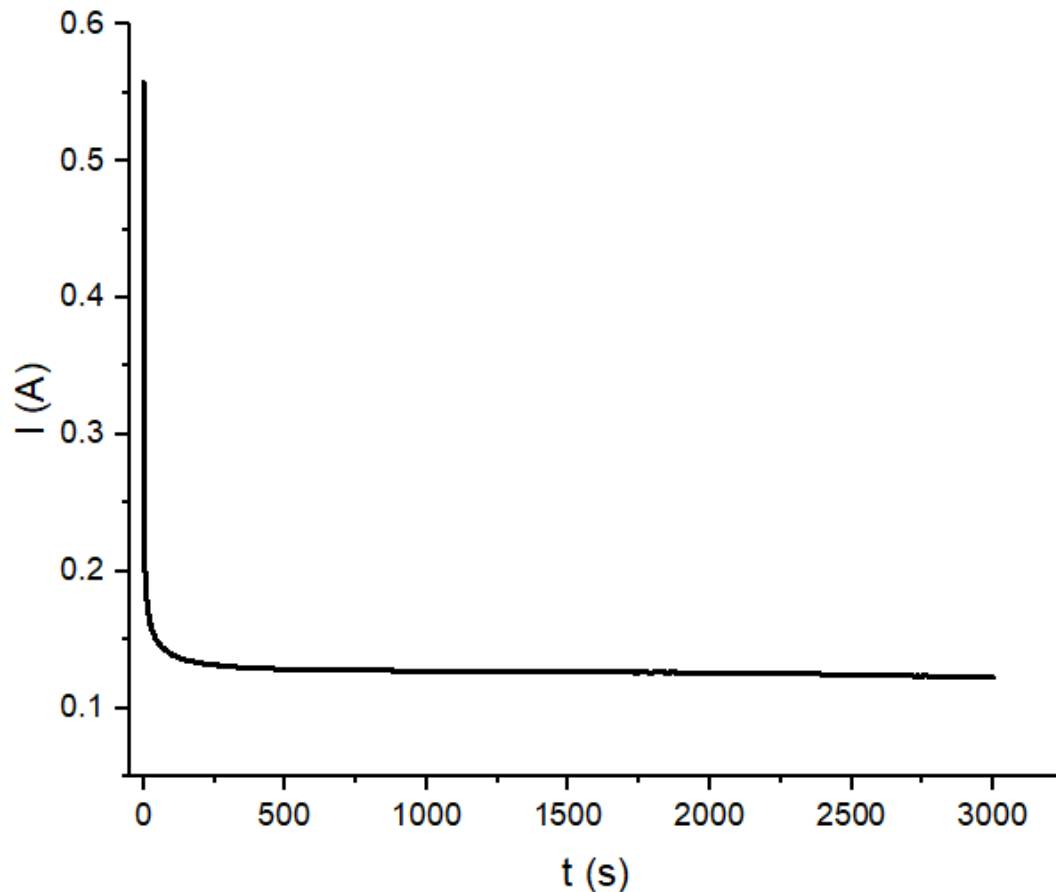


Figure III.8 : Courbe chronoampérométrie de l'électrolyse dans cellule 12.

Suite aux résultats de l'électrolyse à pH =12, l'efficacité de cette expérience peut être évaluée par la détermination des rendements faradiques, en tension et énergétique.

Rendement faradique

De la figure précédente, la quantité d'électricité qui devrait théoriquement être fournie par la pile lors de la décharge est de : $Q_{th} = 319.21 \text{ A s}$. D'autre part, la quantité d'électricité réelle fournie lorsque 14 mL d'hydrogène sont réagis, calculée de la même manière qu'auparavant (Pareil avec PEME7), est égale à 110 A s. De ce fait le rendement faradique devient : $\eta_f = 35\%$. Cette valeur est significativement inférieure aux valeurs attendues dans un électrolyseur PEM fonctionnant dans des conditions optimisées (typiquement 95–99 % selon [41]). Cette faible

rendement peut être attribué à plusieurs facteurs : pertes par résistances internes, mauvaise évacuation des gaz produits. L'ensemble de ces phénomènes conduit à une perte considérable de l'électricité consommée, ce qui diminue fortement l'efficacité du processus.

Rendement en tension

Etant donné que la tension d'électrolyse est fixée à 2.2 V, qui est la même que celle utilisée pour PEME7 ainsi, la tension d'équilibre thermodynamique de la cellule, dans les conditions standards, reste $U_{th} = 1.23$ V, le rendement en tension de PEME12 vaut également : $\eta_U = 56\%$. Ce rendement est relativement faible par rapport à ceux cités dans la littérature [39]. Cette diminution s'explique par les mêmes faits cités dans les paragraphes précédents. Il convient de noter que certains de ces facteurs, comme la surtension de dégagement de l'oxygène, ont un impact important. De plus, les conditions expérimentales, notamment la température, n'étaient pas idéales, ce qui a contribué à la baisse du rendement.

Rendement énergétique

Le rendement énergétique de l'électrolyseur PEME12 η_w , est donné par :

$$\eta_w = \frac{\Delta_r H^0}{W_{exp}} = \frac{\Delta_r H^0}{Q_{exp} U_{exp}}$$

Dans notre cas, le rendement énergétique η_w est d'environ 68%, une valeur comparable à celles obtenues auparavant mais reste inférieure à celles rapportées dans la littérature [42]. Cette différence est vraisemblablement due aux conditions expérimentales de fonctionnement.

III.3.3 Etude d'une pile à combustible H₂/air à pH = 12

Après une électrolyse réalisée à pH = 12 ayant permis de produire 14 mL d'hydrogène, ce dernier est utilisé pour alimenter une pile à combustible PEM de type H₂/air (PEMFC12). Lors de la décharge de la pile, un courant d'environ 18,5 mA est appliqué. La figure III.9 présente l'évolution de la tension au cours du temps : la tension initiale atteint 0,77 V, ce qui reflète une bonne réactivité. Une chute ohmique modérée est rapidement suivie d'une phase stable à 0,64 V durant environ 3600 secondes, indiquant un fonctionnement efficace grâce à un bon apport en H₂ et une conductivité élevée du milieu. En fin de décharge, la tension chute brusquement à 0 V, témoignant de l'épuisement du carburant. Ce comportement confirme les performances attendues d'une pile PEM en milieu acide, avec une phase stationnaire stable et un arrêt net à la fin de la réaction.

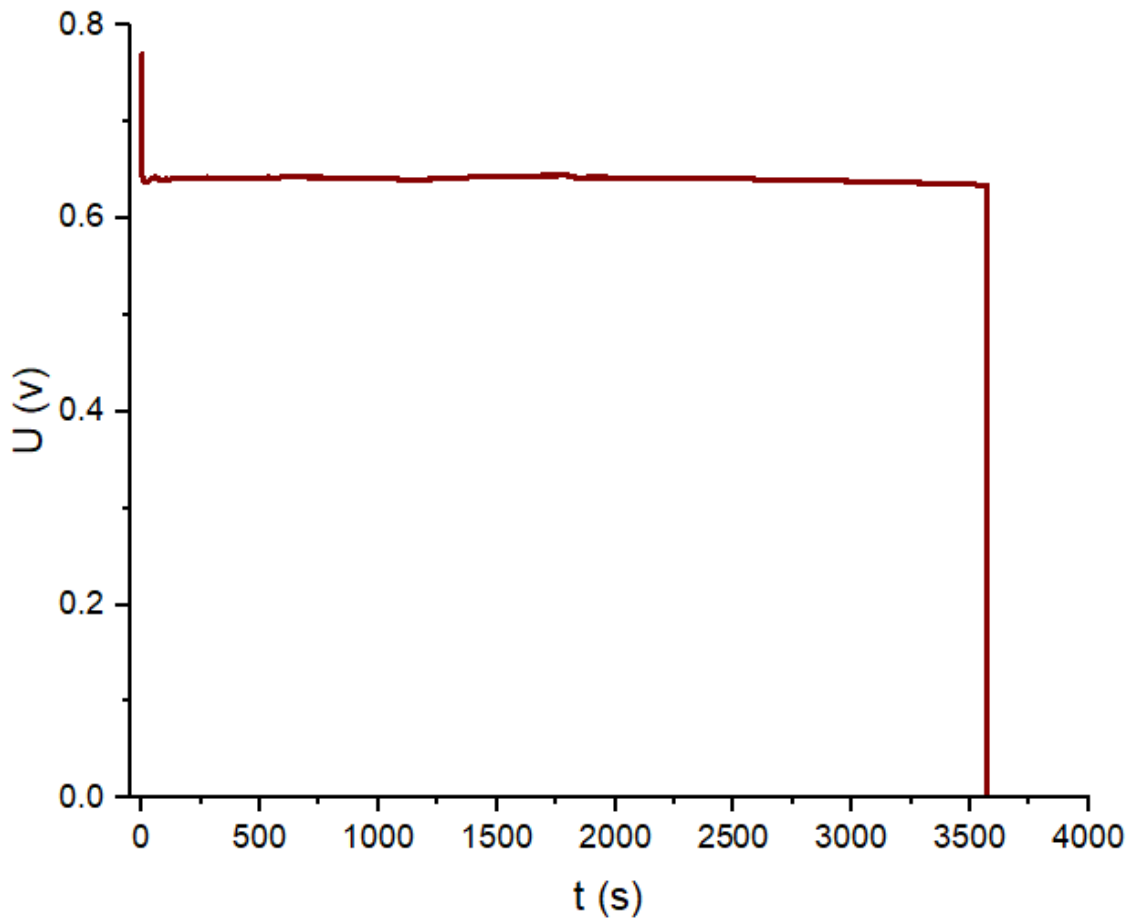


Figure III.9 Courbe de l'évolution de la tension aux bornes de la pile PEMFC12 lors de sa décharge galvanostatique sous $I = 18.5 \text{ mA}$.

Après avoir décrit le comportement électrochimique observé durant la pile à $\text{pH} = 12$, nous passons maintenant au calcul du efficacité de production d'hydrogène afin d'évaluer l'efficacité de cette expérience :

Rendement faradique

Du paragraphe précédent, la quantité du rendement fournie par la pile lors de la décharge est de : $Q_{th} = 110 \text{ A s}$. D'autre part, la quantité d'électricité théoriquement fournie lorsque 14 mL d'hydrogène sont réagis, calculée de la même manière qu'auparavant, est égale à 65 A s. De ce fait le rendement faradique devient : $\eta_f = 59\%$. Cette valeur, plus élevée que la précédente (celle de PEMFC7), montre une amélioration du rendement faradique, qui est due aux vraisemblablement à l'effet du pH de la solution en contact avec la membrane sur la résistance totale de la cellule.

Rendement en tension

Etant donné que la tension de fonctionnement de la pile (figure III.8) varie très peu, une valeur moyenne de la tension de 0.65 V a été retenue pour le calcul du rendement en tension. Sachant que $U_{th}=1.23$ V, le rendement en tension de la pile PEMFC12 est estimé à : $\eta_U = 53\%$. Cette valeur est très comparable à celle du rendement en tension de l'électrolyseur (PEME12).

Rendement énergétique

Le rendement énergétique de la pile H₂/air PEMFC12 est $\eta_w = 26\%$ est obtenue pour une énergie électrique $W_{exp} = 42.3$ J et une enthalpie standard de $\Delta_r H^0 = 164$ J . Cette valeur du rendement est de même ordre de grandeur que celles des piles étudiées dans les paragraphes précédents.

III.4 Etude de la chaîne : P-H-P à l'aide des cellules à double électrolyte

Dans cette partie, la chaîne P-H-P est étudiée, de la même manière que précédemment, mais en utilisant des cellules à double électrolyte. Puisque ces cellules sont formées de deux compartiments séparées par la membrane, l'utilisation de deux solutions électrolytiques, une dans chaque compartiment, est possible. Lors de cette étude, le catholyte (compartiment + pour une pile et – pour un électrolyseur) contient une solution acide de pH = 2 par contre, l'anolyte (l'autre compartiment) renferme une solution neutre de pH = 7.

III.4.1 Caractéristiques électrochimiques des cellules à double électrolyte

La courbe (a, en noire) de la figure III.10 représente la variation de la tension d'électrolyse de la cellule, à double électrolyte, PEME72 en fonction du courant qui la traverse ; où les tensions limites sont fixes à 1.2 et 1.9 V. Elle montre une augmentation progressive de l'intensité de courant, avec la tension, entre 300 mA et 480 mA. Ces courants sont intermédiaires entre ceux obtenus à pH = 7 et pH = 2. Ceci montre que cette cellule à double électrolyte fonctionne correctement et peut supporter des courants d'électrolyse relativement élevés (nettement supérieurs à ceux de la cellule PEME7). En effet, en fin de balayage, le courant généré par la cellule PEME72 (480 mA) est presque double de celui de PEME7 (250 mA).

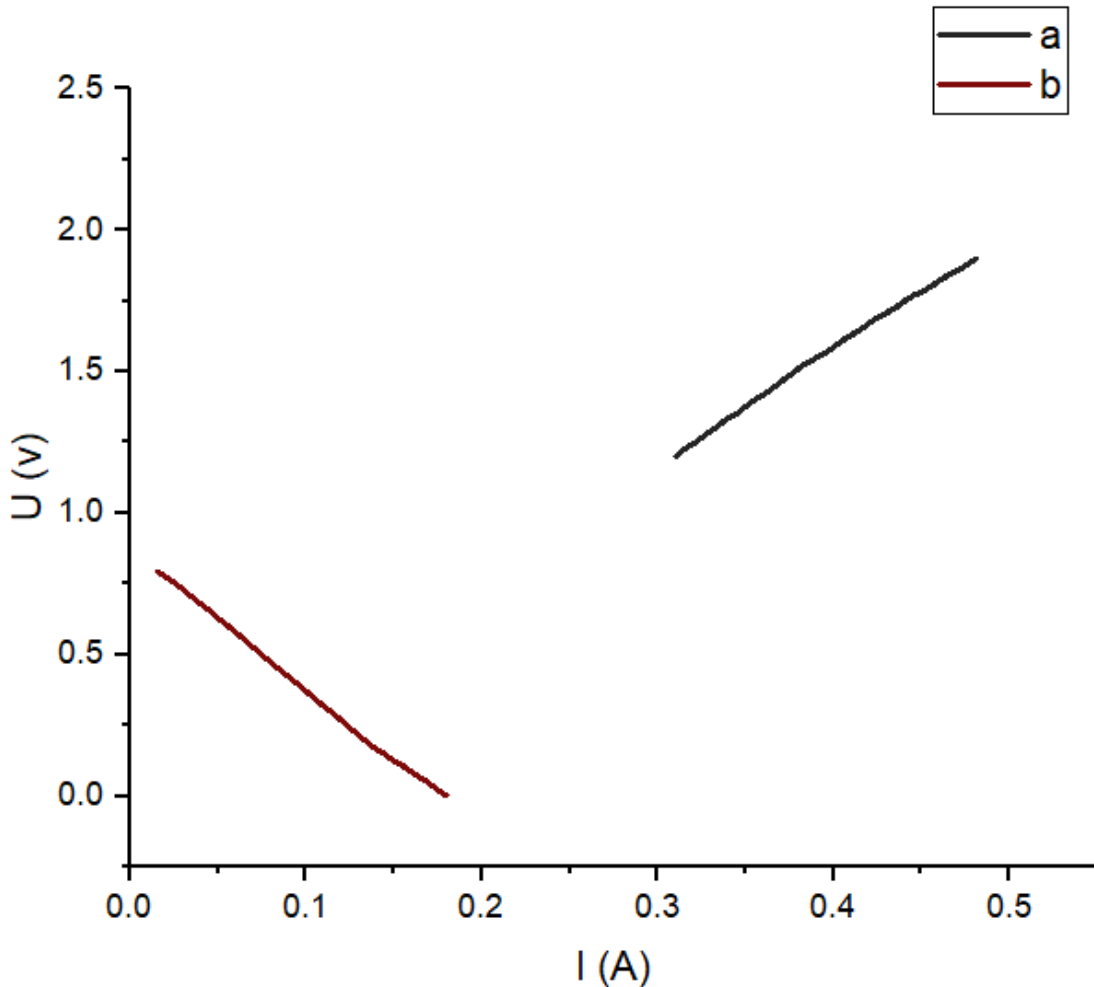


Figure III.10 : Caractéristique électrochimique de l'électrolyseur à double électrolyte PEME72 et la courbe de décharge de la pile à double électrolyte PEMFC27 enregistrées à 10 mV s^{-1} .

La figure III.10-b montre également l'évolution de l'intensité du courant lors du balayage de tension aux bornes de la cellule PEMFC27. Elle montre que l'intensité du courant augmente avec la tension de la batterie, ce qui est cohérent avec les études précédentes [43]. Cette cellule peut générer des courants légèrement inférieurs à ceux de la cellule PEMFC7. En effet, l'intensité maximale du courant générée par la cellule PEMFC27 (180 mA) est de même ordre de grandeur de celle de la cellule PEMFC7 (250 mA). Ainsi, la Figure III.10 montre que les cinétiques des réactions aux électrodes de l'électrolyseur à double électrolyte sont nettement rapides que des réactions de la pile à combustible. Ceci peut être expliqué par la complexité du montage d'exploitation de cette pile et surtout le contrôle de la pression des gaz.

III.4.2 Electrolyse de l'eau dans PEME72

La figure III.8 illustre l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps lors de l'électrolyse de l'eau, réalisée avec une cellule à double électrolyte 'PEM72). Le graphique

met en évidence une chute brutale de l'intensité, passant d'environ 775 mA à 47,5 mA puis reste plus ou moins constant durant la durée de l'expérience (2400 s). Ceci indique que la vitesse de production du gaz H₂ est quasi-constante pendant presque toute l'expérience. Ce résultat est corroboré par la collecte de 11,5 mL de H₂, ce qui témoigne d'une bonne efficacité de l'électrolyse dans les conditions expérimentales appliquées.

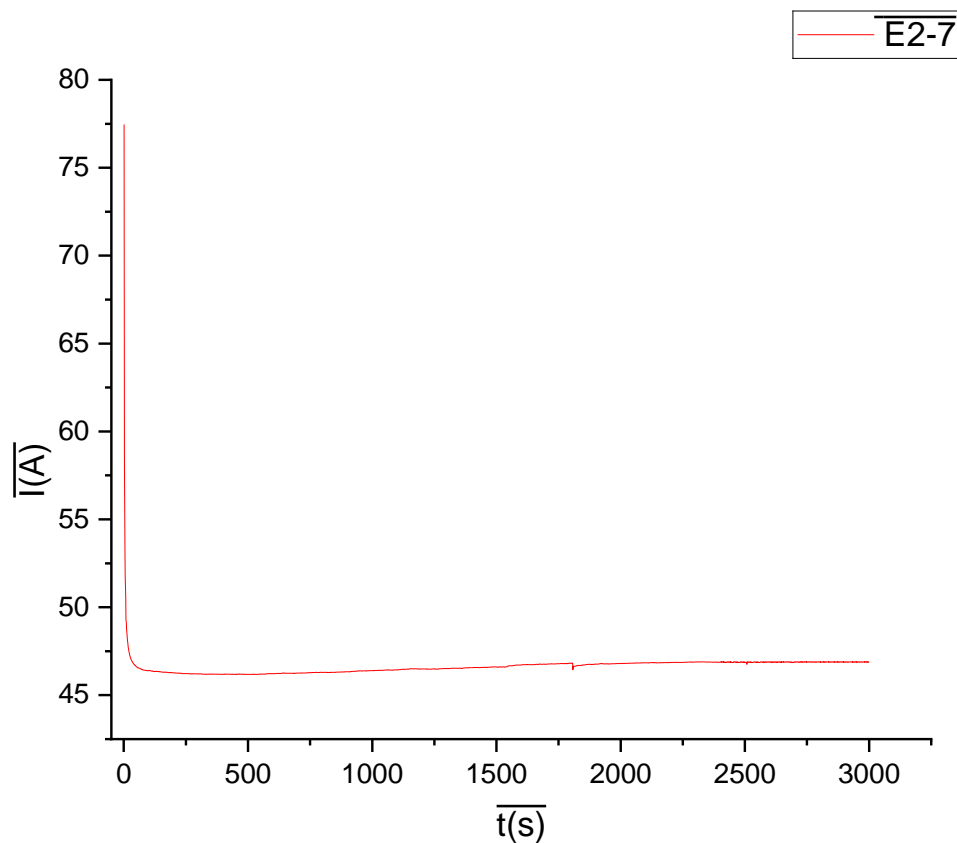


Figure III.11 : Courbe Chronoampérométrique relative à l'électrolyse de l'eau dans la cellule à double électrolyte PEM72 à tension imposée de 1.4 V.

Rendement faradique

Les données présentées dans la figure précédente (figure III.11) indiquent que la quantité d'électricité théorique que la pile aurait dû fournir lors de l'électrolyse est de 113 A s. En revanche, la quantité réelle d'électricité mesurée, correspondant à la production de 11.5 mL de dihydrogène est de 99 A s. De ce fait, le rendement faradique est estimé à environ 88 %. Cette valeur est relativement importante par rapport aux rendements généralement obtenus avec les autres électrolyseurs (PEME2, PEME7 et PEM12). Cette performance est due à l'effet positif de l'utilisation des cellules à double électrolyte. En effet, pour une même tension d'électrolyse (ici 1.4 V qui n'est même pas considérée pour les systèmes conventionnels à un seul

électrolyte), la quantité d'électricité consommée ($I t$ en A s) est importante ce qui améliore le, rendement faradique.

Rendement en tension

Étant donné que la tension d'électrolyse est fixée, pour cette cellule à double électrolyte, à $U_{exp} = 1.4 V$, différent de celles utilisées dans les cellules à, un seul électrolyte car la différence entre les potentiels d'équilibre thermodynamique des deux électrodes n'est plus 1.23 V. En effet, le potentiel thermodynamique de l'électrode positive est :

$$E_{th,+} = 1.23 - 0.059 pH$$

qui donne, pour un $pH = 7$, $E_{th,+} = 0.82 V$. Cependant, le potentiel thermodynamique de l'électrode négative est :

$$E_{th,-} = - 0.059 pH$$

ce qui conduit, pour un $pH = 2$ à $E_{th,-} = - 0.12 V$. De ce fait, la tension réversible aux bornes des électrode devient : $U_{th} = 0.94 V$. Par conséquent, le rendement en tension de l'électrolyseur à double électrolyte vaut : $\eta_U = 67\%$. Ce rendement légèrement supérieur (14%) à ceux des autres cellules à un seul électrolyte malgré que la tension d'électrolyse est nettement inférieure (36%). Ici intervient la nouvelle valeur de U_{th} qui est inférieure par environ 24% à celle des cellules conventionnelles.

Rendement énergétique

Le rendement énergétique η_w de l'électrolyseur PEME72 est déterminé à partir de la même relation :

$$\eta_w = \frac{\Delta_r H^0}{W_{exp}} = \frac{\Delta_r H^0}{Q_{exp} U_{exp}} = \frac{114.4 J}{99 A s \times 1.4 V} = 83\%$$

Cette valeur est de loin supérieure à celle obtenues pour les électrolyseurs PEME2, PEME7 et PEM12. Ainsi, le fait la possibilité d'avoir dans ce type d'électrolyseurs (à double électrolyte) des tensions d'électrolyse faibles, qui peuvent être même inférieures à 1.23 V, le recours à l'efficacité énergétique, à la place du rendement énergétique, devient impératif. De ce fait dans le paragraphe III.5 les performances de la chaîne P-H-P à double électrolyte seront exprimées en terme d'efficacité énergétique qui tolère toute valeur et non pas en terme de rendement qui doit avoir des valeurs inférieures à 100%.

III.4.3 Etude de la pile à double électrolyte PEMFC27

La quantité de dihydrogène (11.5 mL) générée auparavant est utilisée pour alimenter une pile à combustible H₂/air à double électrolyte : PEMFC27. Lors de la décharge de cette pile, un courant constant de 11 mA est appliqué. La figure III.12 montre l'évolution de la tension au cours du temps qui est caractérisée par une force électromotrice égale à 0,78 V et un bon palier autour de 0.7 V. L'ensemble de ces résultats traduit une bonne réactivité des réactifs de la pile. Ainsi, la stabilité de la tension lors de la décharge de la pile indique un fonctionnement efficace de la pile qui assure une réactivité des réactifs et une conductivité ionique élevée à travers la membrane. En fin de décharge, une chute brutale de la tension jusqu'à 0 V signale l'épuisement du carburant. Ce profil de fonctionnement est caractéristique d'une pile PEM conventionnelle.

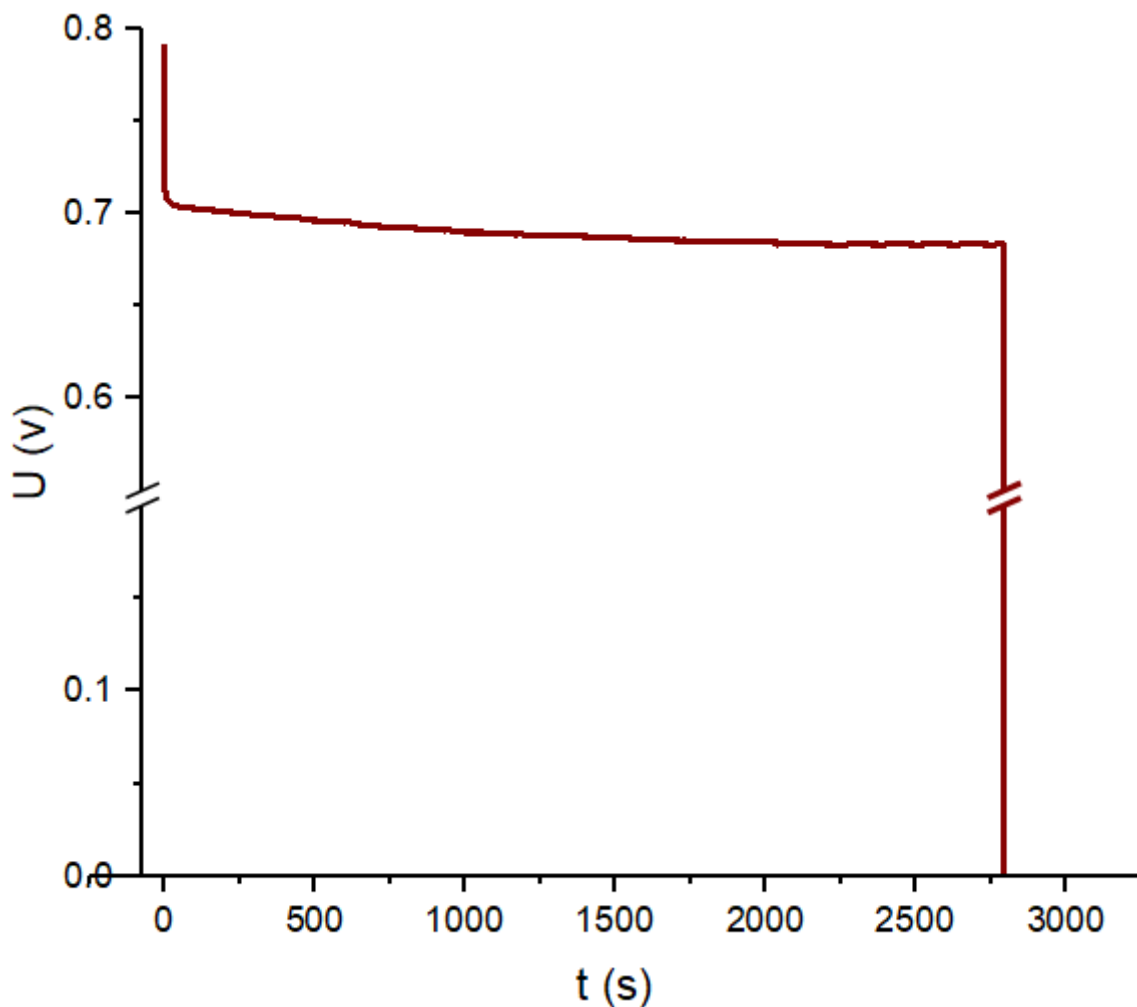


Figure III.12 : Caractéristique de décharge de la pile à combustible à double électrolyte PEMFC27 sous courant constant de 11 mA.

Après avoir décrit le comportement électrochimique observé durant la décharge de la pile PEMFC27, l'efficacité de la combustion de l'hydrogène dans cette pile est évaluée en termes de rendements : faradique, en tension et énergétique.

Rendement faradique

La quantité d'électricité fournie théoriquement lorsque la quantité du carburant (11.5 mL de H₂) réagit est : $Q_{th} = 99 \text{ A s}$. Cependant, la quantité d'électricité réellement générée lors de la décharge de PEMFC27 est : $Q_{exp} = 35 \text{ A s}$. De ce fait, le rendement faradique devient : $\eta_f = 35\%$. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celles des autres piles.

Rendement en tension

Etant donné que la tension de fonctionnement de la pile (figure III.12) varie très peu, une valeur moyenne de la tension de 0.7 V a été retenue pour le calcul du rendement en tension. Cependant, la tension réversible de la pile à double électrolyte devient :

$$U_{th} = E_{th,+} - E_{th,-} = (1.23 - 0.059 \text{ pH}_+) - (-0.059 \text{ pH}_-)$$

avec $\text{pH}_+ = 2$ et $\text{pH}_- = 7$. La tension réversible est dans ces conditions : $U_{th} = 1.52 \text{ V}$. Cette valeur est supérieure à celle des cellules à un seul électrolyte par environ 24%. Le rendement en tension de la pile PEMFC27 vaut donc : $\eta_U = 46\%$. Cette valeur reste de même ordre de grandeur que celles des piles à un seul électrolyte bien que sa tension réversible (qui est au dénominateur) est supérieure.

Rendement énergétique

Le rendement énergétique de la pile H₂/air à double électrolyte est donnée par :

$$\eta_W = \frac{W_{exp}}{\Delta_r H^0} = \frac{Q_{exp} U_{exp}}{\Delta_r H^0} = \frac{35 \text{ A s} \times 0.7 \text{ V}}{114.4 \text{ J}} = 21\%$$

La valeur du rendement énergétique de la pile à combustible à double électrolyte est comparable à celles obtenues avec des piles à un seul électrolyte.

III.5 Efficacité énergétique d'une chaîne P-H-P

Au cours des paragraphes précédents, les rendements faradiques, en tension et énergétique ont été déterminés pour chaque maillon (électrolyseur ou pile à combustible) d'une chaîne P-H-P. Etant donné que le rendement est donné par un rapport ($< 100\%$) d'une quantité pratique (quantité d'électricité, tension ou énergie) et sa valeur dans les conditions idéales (théorique), les rendements calculés sont généralement faibles et de même ordre de grandeur. Pour mieux différencier les systèmes étudiés, le recours à leur efficacité énergétique semble être satisfaisant. Dans ce type de situation, il est plus utile de se référer à une efficacité énergétique qui donne la quantité énergétique (en Wh par exemple), consommée (pour un électrolyseur) ou produite (pour une pile), par unité de masse (kg) ou de volume (Nm^3). Dans ce contexte, l'efficacité énergétique d'une chaîne P-H-P, en fonction du pH de la solution en contact avec la membrane, est évaluée en partant d'une même quantité de l'énergie électrique (W_E , l'indice E désigne l'Electrolyseur) utilisée dans le premier maillon P-H (PEME). Le volume de dihydrogène produit lors de chaque électrolyse est comptabilisé avant d'être utilisé dans le deuxième maillon H-P (PEMFC) pour restituer de l'énergie électrique (W_P , l'indice P désigne la Pile). Le rapport entre ces quantités énergétiques W_E et W_P , exprimé en pourcentage, définit l'efficacité énergétique ($\varepsilon_W, \%$) de la chaîne P-H-P. Pour chaque chaîne, une quantité d'énergie (W_E en mWh) est utilisée pour produire H_2 , ensuite les valeurs de V_{H_2} (en mL) et celles de W_P , également en mWh, seront déterminées pour évaluer l'efficacité énergétique. Le tableau III.xx regroupe les résultats de cette étude. Ce tableau montre que la chaîne PEME2-H-PEMFC2, où la membrane est humidifiée par une solution de $\text{pH} = 2$, présente la meilleure efficacité énergétique de 19.5%. D'autre part la chaîne qui utilise une solution neutre ($\text{pH} = 7$) est caractérisée par une efficacité énergétique la plus faible (11.5%) dans cette série. La chaîne PEME72-H-PEMFC27 de maillons à double électrolyte ($\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 7$) montre une efficacité (17.7%) très proche de celle de la chaîne PEME2-H-PEMFC2. Dans cette chaîne à double électrolyte, le maillon électrolyseur : PEME72-H est très efficace mais sa pile associée H-PEMFC27 n'est pas assez efficace. La chaîne PEME122-H-PEMFC212 ($\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 12$) devrait avoir une efficacité énergétique plus importante mais elle demande une substitution de la membrane qui peut fonctionner correctement dans ces conditions de pH.

Tableau III.2 : Performances électriques des chaînes P-H-P étudiées.

Chaîne	W_E , mWh	V_{H_2} , mL	W_P , mWh	η_W , %	ε_W , %
PEME7-H-PEMFC7	24.1	5	2.76	13.4	11.5
PEME2-H-PEMFC2	81.6	17	15.9	19.7	19.5
PEME12-H-PEMFC12	67.2	14	11.7	17.7	17.5
PEME72-H-PEMFC27	38.5	11.5	6.8	18.5	17.7

D'autre part, l'efficacité énergétique de chaque chaîne peut être estimée directement par le produit des rendements énergétiques de ses deux maillons. Les valeurs obtenues (tableau III.xx) montrent une très bonne cohérence des résultats de cette étude. Ainsi, l'efficacité énergétique de la chaîne à maillons à double électrolyte (PEME72-H-PEMFC27) estimée par ce dernier calcul (18.5%) devient plus proche de l'efficacité maximale avec un écart de seulement de 1%.

La figure III.13 schématise l'ensemble des résultats de l'étude de l'efficacité énergétique des différentes cellules exploitées dans ce travail. Elle montre que les maillons électrolyseurs (PEME_i) fonctionnent plus efficacement que leurs homologues (PEMFC_i) piles à combustible. En effet, le rendement énergétique de ces électrolyseurs est majoritairement autour de 68%. Cependant, le rendement de ces piles à combustible est plus faible et a une valeur moyenne de 23%, pratiquement la moitié de celle des électrolyseurs. Ainsi, l'électrolyseur, à double électrolyte, PEME72 se distingue par un rendement énergétique de 83% et un rendement en tension de 67%. Néanmoins, sa pile associée PEMFC n'est pas autant efficace ; son rendement (21%) est inférieur au rendement moyen des piles. L'inefficacité de cette pile (PEMFC27) réside dans la faible tension aux bornes par rapport à celle attendue théoriquement. En effet, son rendement en tension (46%) est le plus bas parmi les rendements en tension de la série des piles étudiées. Il est à noter ici que l'électrolyseur PEME12 présente un rendement faradique (35%) le plus bas mais sa pile associée PEMFC12 a un rendement faradique (59%) parmi les plus élevés. Ceci montre de nombreux problèmes liés au fonctionnement de la membrane à pH = 12.

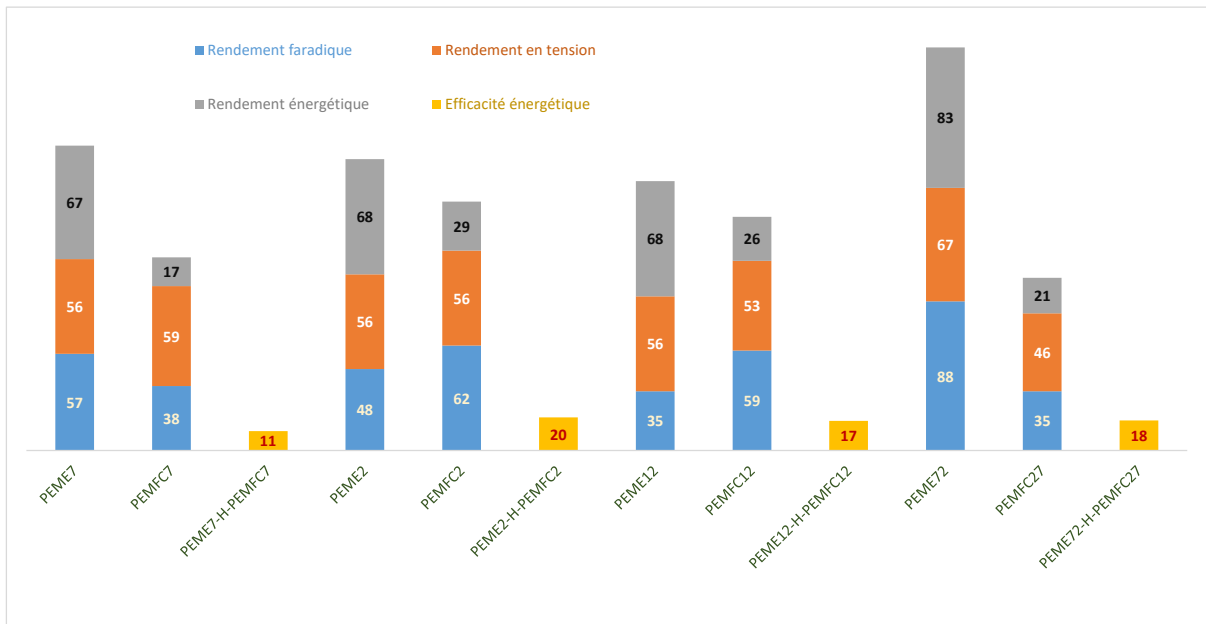


Figure III.13 : Rendements faradiques, en tension et énergétique des maillons étudiés et efficacité énergétique des trois chaînes P-H-P associées à ces maillons.

Conclusion

Conclusion

Le fonctionnement des cellules IrO₂/Nafion/Pt en mode électrolyseur d'eau et en mode pile à combustible air/H₂ a été étudié avec succès. Ces systèmes ont été étudiés à pH égale 2, 7 et 12. Deux cellules à double électrolyte, dont le pH du catholyte est égale à 7 et celui de l'anolyte égale à 2, sont également étudiées. La voltampérométrie a montré que les cinétiques des réactions aux électrodes, lors de l'électrolyse de l'eau, sont plus rapides que celles des piles à combustible. Les rendements faradique, en tension et énergétique de chaque cellule ont été déterminés. L'électrolyseur PEME72 présente les meilleures performances électriques avec un rendement énergétique de 83%. Cependant, la pile PEMFC12 manifeste un meilleur rendement énergétique, parmi ses homologues, de 29%. Ainsi, l'efficacité énergétique des chaînes P-H-P a été évaluée et la chaîne PEME2-H-PEMFC2 est la plus efficace avec un rendement total d'environ 20%.

Enfin, l'efficacité de ce type de chaîne peut être améliorée si une membrane polaire, d'une face protonique et l'autre échangeuse de OH⁻, est utilisée pour séparer deux électrolyte de différence de pH maximale.

Références

- [1] Tony Weir, John Twidell, "Renewable Energy Resources," UK: Taylor & Francis, London, 2006.
- [2] T. Ackermann, "Wind Power in Power Systems," USA: John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, États-Unis, 2012.
- [3] J. F. Manwell, J. G. McGowan, A. L. Rogers, "Wind Energy Explained: Theory, Design and Application," John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, États-Unis, 2010 .
- [4] U. D. o. Energy, "Microhydropower Handbook," Washington, DC, USA, 2006.
- [5] Fiche pédagogique : L'hydroélectricité, Paris: Connaissance des Énergies, 2016 .
- [6] M. A, Geothermal Energy. Institute of Geosciences and Earth Resources, Pisa, Italy: EPJ Web of Conferences, 2017.
- [7] S. K. Sanyal, Classification of Geothermal Resources by Temperature, California: U.S. Department of Energy Report, 2004.
- [8] M. Medansi, 'énergie solaire, solution d'avenir, Paris, France: Éditions Techniques, 2018.
- [9] RENDEMENT DE LA CHAÎNE HYDROGÈNE.
- [10] N.A.KELLY, T.L.GIBSON and D.B.Ouwerkerk, Generation of high pressure hydrogen for fuel cell electric vehicles using photovoltaic powered water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, 2011.

- [11] N. A. KELLY, Hydrogen production by water electrolysis, USA: Macomb Community College, 2014.
- [12] Neagu C, Jansen H, Gardeniers H, and Elwenspoek M, The electrolysis of water: An actuation principle, Mechatronics, 2000.
- [13] T. S, Water electrolysis: who first?, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999.
- [14] Ursua A, Gandia LM, Sanchis P, Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends., Proceedings of the IEEE, 2012.
- [15] Schroder V, Emonts B, Janssen H, Schulze HP, Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar, Chemical Engineering & Technology, 2004.
- [16] Russell JH, Nuttall LJ, Fickett AP, Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis, American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints, 1973.
- [17] Damjanov A, Dey A, Bockris JOM, Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh Ir and PteRh alloy electrodes, Journal of the Electrochemical Society, 1966.
- [18] Burke LD, Moynihan A, Oxygen electrode reaction, Transactions of the Faraday Society, 1971.
- [19] Burke LD, Murphy OJ, Oneill JF, Venkatesan S. Oxygenelectrode, Journal of the Chemical Society-Faraday transactions, 1977.

- [20] Furuya N, Motoo S, Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1976.
- [21] Miles MH, Thomason MA, Periodic variations of overvoltages for water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies, *Journal of the Electrochemical Society*, 1976.
- [22] Miles MH, Klaus EA, Gunn BP, Locker JR, Serafin WE, Oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80-degrees-C in acid-solutions, *Electrochimica Acta*, 1978.
- [23] Lodi G, Sivieri E, Debattisti A, Trasatti S. Rutheniumdioxidebased film electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1978.
- [24] kotz R, Stucki S, Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid-media, *Electrochimica Acta* Oct, 1986.
- [25] Marshall AT, Sunde S, Tsytkin A, Tunold R, Performance of a PEM water electrolysis cell using IrRuTaO₂ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, sep 2007.
- [26] G. G, Pils à combustible, Ingénieur au Centre National d'Études Spatiales (CNES), Ingénieur au Centre National d'Études Spatiales (CNES).
- [27] M. R, Transport électrique routier, Véhicules électriques à pile à combustible.
- [28] Kelly and Girdwood, valuation of a thermally-powered metalhydride, *International Journal of Hydrogen*, 2012.
- [29] Harrison K. and Levine J.I, *Electrolysis of water*, New York, 2008.

- [30] Bard A J, Faulkner L R, *Electrochimie, Principes*, Masson: méthodes et applications, 1983.
- [31] H. H. Girault, *Electrochimie*, Presses polytechnique et universitaires romandes, 2001.
- [32] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York, 2001.
- [33] K. Ayers, "the potential of proton exchange membrane-based electrolysis technology," *Curr. Opin. Electrochemie*, 2019.
- [34] A. J. Shih, M. C. O. Monteiro, and F. Dattila, "Water electrolysis," *Methods Primers*, 2022.
- [35] B. Yodwong et al, "Faraday's Efficiency Modeling of a Proton Exchange Membrane Electrolyzer Based on Experimental Data," *Energies*, 2020.
- [36] J. Haverkort, *Electrolysers, Fuel Cells and Batteries: Analytical Modelling*, Delft, Pays-Bas: TU Delft OPEN Publishing, 2024.
- [37] B. J. Wakefield et al, *Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments*, UK: Chemical Society Reviews, 2022.
- [38] M. Y. Junbo Hou, *Green Hydrogen Production by Water Electrolysis*, Boca Raton, Floride, US: CRC Press, 2024.
- [39] Bruno G. Pollet, *PEM Water Electrolysis*, Amsterdam: Elsevier, 2018.

- [40] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, US: Wiley, 2016 .
- [41] F.Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Cambridge, MA, US: Academic Press, 2013.
- [42] B. Sørensen, Hydrogen and Fuel Cell: Emerging Technologies and Applications, Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [43] H. Li, Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Contaminant Effects and Mitigation Strategies, Cham, Suisse: Springer Nature, 2021.
- [44]
- [45] M. Pourbaix, "lectrochemical Thermodynamics," Pergamon, 1996.
- [46] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods :Fundamentals and Applications," USA: Wiley, 2001.