

05 ماي 2024

المسيلة في :

رقم: 139/GE/2024

## شهادة إدارية

بخصوص مطبوعة الدروس الخاصة بالأستاذ

قماش عبد الرزاق

بناءً على محضر اللجنة العلمية لقسم الهندسة الكهربائية رقم 107/2024 المنعقد بتاريخ 04 مارس 2024 والمتضمن تعيين الخبراء: الأستاذ رفاص عبد الباقي أستاذ بجامعة المسيلة، الأستاذ نوفل كمال أستاذ محاضر " أ " بجامعة المسيلة والأستاذ بن الشيخ عبد القادر أستاذ محاضر " أ " بجامعة بجاية وذلك لتقييم مطبوعة الدروس الخاصة بالأستاذ قماش عبد الرزاق أستاذ محاضر " أ " بجامعة المسيلة تحت عنوان "Hydrogène, Electrochimie et batteries" وبعد إطلاع رئيس اللجنة العلمية ورئيس القسم على التقارير الواردة و التي كانت كلها ايجابية، وعليه فإن اللجنة لا ترى مانعا أن تتخذه سندا في تدريس طلبة السنة الأولى ماستر هيدروجين أخضر، شعبة طاقات متجددة ميدان علوم و تكنولوجيا و أن تعتمد في أي تقييم للمسار العلمي للأستاذ المعني.

رئيس القسم  
أ. د. زغلاش سمير

رئيس اللجنة العلمية  
أ. د. بوقرة عبد الرحمان



زغلاش سمير



## Avant-propos

Ce polycopié répond au canevas ministériel de cours Hydrogène, Electrochimie et batteries enseigné en première année Semestre 1 Master I(Pro) Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE). À l'échelle mondiale, la molécule d'hydrogène constitue la principale préoccupation en matière d'énergie C'est cette molécule H<sub>2</sub> qui fait l'objet d'une exploitation chimique et suscite un fort intérêt énergétique, tant par ses possibilités d'usage que de stockage. Vecteur énergétique d'avenir et substitut possible aux hydrocarbures, elle présente plusieurs avantages conséquents : sa combustion génère une forte quantité d'énergie (environ 3 fois plus que l'essence à poids constant.

Le but de ce polycopié est de fournir à l'étudiant l'ensemble des procédés visant à traiter L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, elle étudie la relation entre transformation chimiques et passage d'un courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques (électrochimie analytique)

**Mots-clés :** Introduction à l'hydrogène, Electrochimie, Les accumulateurs et les piles, Piles à combustible et leurs applications à l'hydrogène

## **Matière d'enseignement**

**Unité d'enseignement :** UEF 1.1.1

**Matière :** Hydrogène, Electrochimie et batteries

**VHS:** 22h30 (Cours : 1h 30)

**Crédits :** 2

**Coefficient :** 1



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté de Technologie  
Département Génie électrique



## Polycopié de cours

En Hydrogène Vert Vecteur d'Energie

*Hydrogène, Electrochimie et batteries*

Unité : UEF 1.1.1

Niveau : Master I (S1)

**Dr :Guemache Abderezak**

Année Universitaire : 2023/2024

## **Avant-propos**

Ce polycopié répond au canevas ministériel de cours Hydrogène, Electrochimie et batteries enseigné en première année Semestre 1 Master I(Pro) Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE). À l'échelle mondiale, la molécule d'hydrogène constitue la principale préoccupation en matière d'énergie C'est cette molécule  $H_2$  qui fait l'objet d'une exploitation chimique et suscite un fort intérêt énergétique, tant par ses possibilités d'usage que de stockage. Vecteur énergétique d'avenir et substitut possible aux hydrocarbures, elle présente plusieurs avantages conséquents : sa combustion génère une forte quantité d'énergie (environ 3 fois plus que l'essence à poids constant).

Le but de ce polycopié est de fournir à l'étudiant l'ensemble des procédés visant à traiter L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, elle étudie la relation entre transformation chimiques et passage d'un courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques (électrochimie analytique)

## **Matière d'enseignement**

**Unité d'enseignement** : UEF 1.1.1

**Matière** : Hydrogène, Electrochimie et batteries

**VHS**: 22h30 (Cours : 1h 30)

**Crédits** : 2

**Coefficient** : 1

<b>Sommaire.....</b>	<b>i</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>ii</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>iv</b>

## Chapitre I. Introduction à l'hydrogène

I .L'hydrogène.....	1
I.1.Structure atomique.....	1
I.2.Historique sur atome d'hydrogène.....	2
I.3.Qu'est-ce qu'un atome d'hydrogène.....	2
I.4.La production de l'hydrogène.....	7
I.5.Les procédés de production de l'hydrogène par vaporeformage.....	11
I.6.Le stockage de l'énergie .....	16

## Chapitre II. Electrochimie

II.1. II.1.Introduction sur électrochimie.....	19
II.2. Pile électrochimique.....	22
II.2.1. Fonctionnement d'une pile .....	23
II.2.2. Réactions aux électrodes .....	23
II.2.3. Réaction de fonctionnement .....	23
II.2.4. Propriétés électriques des solutions .....	23
Application .....	25

## Chapitre III. Les accumulateurs et les piles

III.1 Les piles.....	27
III.1.1.Historique .....	27
III.1.2. Les principaux types de piles.....	27
III.1.3.Évolution spontanée d'une pile.....	28
III.2.Les différentes piles vendues dans le commerce.....	28
III.2. 1.Piles salines, piles Leclanché ou piles sèches.....	29
III.2.2.Les piles alcalines.....	30

III.2.3.La Pile au lithium.....	31
III.3.Les accumulateurs et Pile à combustible.....	32
III.3.1.Généralités.....	32
III.3.2.Définition.....	32
III.3.3.Différents types .....	32
III.3.4.Les accumulateurs au plomb.....	32
III.3.4.1.Principe de fonctionnement.....	33
III.3.4.2.Caractéristiques.....	34
III.4.Accumulateur nickel-cadmium.....	35

#### Chapitre IV : Piles à combustible et leurs applications à l'hydrogène

IV.1.Introduction aux piles à combustible.....	38
IV.1.1.Les principaux types de piles à combustible utilisés ou étudiés actuellement .....	38
IV.2.La Pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).....	40
IV.3.La Pile PEMFC (Proton Exchange Mernbrane Fuel Cell).....	42
IV.4.Pile à combustible alcaline (AFC).....	43
IV.5.Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC).....	45
IV.6.Applications de l'hydrogène.....	46

Références bibliographiques

## Liste des abréviations

Z : Numéro atomique

A : Nombre de masse

amu : Unité de masse atomique

$E_n$  : Energie d'ionisation

$E^0$  : Potentiel standard

bars : Unité de pression

CO : Monoxyde de carbone

H<sub>2</sub> :Dihydrogène

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :Acide sulfurique

KOH :Hydroxyde de potassium

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell

SOFC :Solid Oxide Fuel Cell

AFC: Alkaline electrolyte Fuel Cell

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Structure atomique.....	1
<b>Figure I.2 :</b> Atome d'hydrogène.....	2
<b>Figure I.3 :</b> L'atome d'hydrogène est le premier élément du tableau périodique.....	3
<b>Figure I.4 :</b> Isotopes de l'hydrogène.....	4
<b>Figure I.5 :</b> Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	5
<b>Figure I.6 :</b> Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène.....	6
<b>Figure I.7 :</b> Une dissémination d'un atome.....	7
<b>Figure I.8 :</b> Sources primaires d'hydrogène et méthodes de production.....	8
<b>Figure I.9 :</b> Cellule d'électrolyse.....	9
<b>Figure I.10:</b> schéma du montage expérimental utilisé pour l'électrolyse de l'eau.....	10
<b>Figure I.11:</b> Vaporeformage de l'hydrogène.....	12
<b>Figure I.12 :</b> Procédés de production de l'hydrogène par pyrolyse.....	13
<b>Figure I.13 :</b> Production d'hydrogène refroidis à eau.....	14
<b>Figure I.14:</b> Production d'hydrogène par procédés biologiques.....	15
<b>Figure I.15:</b> Méthodes biologiques de production d'hydrogène.....	15
<b>Figure I.16 :</b> Le stockage et la distribution d'hydrogène.....	17
<b>Figure II.1 :</b> Réaction chimique pour produire de l'hydrogène.....	19
<b>Figure II. 2 :</b> Réaction électrochimique pour produire de l'hydrogène.....	20
<b>Figure II.3 :</b> Pile électrochimique.....	22
<b>Figure II.4 :</b> Propriétés électriques des solutions.....	24
<b>Figure III.1:</b> Pile Daniell.....	28
<b>Figure III.2:</b> Les différentes piles vendues dans le commerce.....	28
<b>Figure III.3:</b> Pile Leclanché.....	29
<b>Figure III.4:</b> Pile alcaline.....	30

<b>Figure III.5 :</b> Pile au lithium.....	30
<b>Figure III.6 :</b> Accumulateur au plomb.....	32
<b>Figure III.7 :</b> Schéma d'accumulateur au plomb.....	33
<b>Figure III.8 :</b> Accumulateur au nickel-cadmium.....	36
<b>Figure IV.1 :</b> Les températures de fonctionnement des piles à combustible.....	38
<b>Figure IV.2 :</b> Pile à combustible.....	39
<b>Figure IV.3 :</b> Pile SOFC.....	40
<b>Figure IV.4 :</b> Pile PEMFC.....	42
<b>Figure IV.5 :</b> Pile AFC.....	43
<b>Figure IV.6 :</b> Pile MCFC.....	45
<b>Figure IV.7 :</b> Domaines d'applications de l'hydrogène dans l'industrie.....	46

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Isotopes d'hydrogène.....	4
<b>Tableau I.2</b> : Comparaison des méthodes biologiques de production de l'hydrogène.....	16
<b>Tableau. I.3</b> : Stockage de l'énergie, aspect fondamentaux .....	17
<b>Tableau II.1</b> : Quelques couple oxydant/réducteur.....	21
<b>Tableau II.2</b> : Nombre d'oxydation des éléments non métalliques.....	22
<b>Tableau III.1</b> : Liste des potentiels standard.....	29
<b>Tableau III.2</b> : Comparaison des technologies.....	31
<b>Tableau IV.1</b> : Les principaux types de piles à combustible .....	39

## **Chapitre I. Introduction à l'hydrogène**

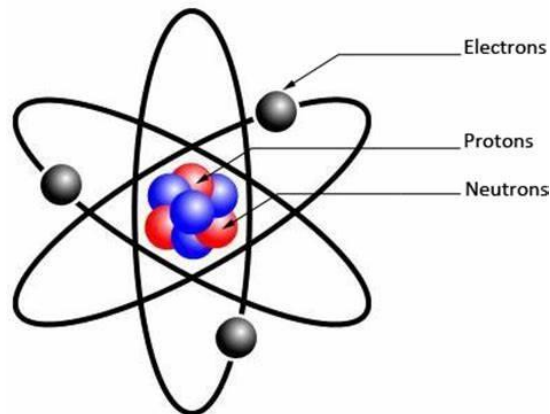
### **I.L'hydrogène**

L'atome est la plus petite particule qui compose un élément chimique et qui en conserve toutes les propriétés. Par exemple : son état physique, sa façon de réagir et de créer des liaisons chimiques. Les atomes ont une structure interne et sont constitués de particules subatomiques. Le préfixe "sub" signifiant "inférieur", les particules subatomiques sont donc des particules plus petites qu'un atome.

#### **I.1.Structure atomique**

Les parties d'un atome sont appelées particules subatomiques et constituent l'atome. Il existe trois particules subatomiques principales :

- ✓ **Protons ;**
- ✓ **Neutrons ;**
- ✓ **Électrons**



**Figure I.1 : Structure atomique**

#### **I.1.1.Proton**

Le proton est une particule chargée positivement qui se trouve dans le noyau d'un atome. La masse d'un proton est de  $1.67262 \times 10^{-27}$  kg. Le nombre de protons dans un atome est appelé numéro atomique. Le numéro atomique reste généralement le même pour un atome donné, car les protons n'interviennent pas dans les réactions chimiques normales. Les réactions nucléaires peuvent modifier le nombre de protons d'un élément. Dans ce processus, si le nombre de protons change, l'atome change également l'élément auquel il appartient.

#### **I.1.2.Neutrons**

Les neutrons se trouvent dans le noyau de l'atome. Ils ne sont pas chargés et ont une masse relative de 1. Les neutrons sont neutres. Ils n'ont pas de charge électrique. La masse du neutron est de  $1.674 \times 10^{-27}$  kg, légèrement supérieure à celle du proton. Les protons et les neutrons contribuent ensemble à la masse maximale de l'atome. Les protons et les neutrons sont appelés "nucléons" car ils résident dans le noyau.

## Hydrogène, Electrochimie et batteries

### Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

#### I.1.3.Électron

Un électron est une particule subatomique qui porte une charge négative. Les électrons se trouvent dans les couches électroniques, en orbite autour du noyau. Leur masse relative est négligeable. La charge d'un électron est de  $-1.602 \times 10^{-19}$  coulombs et sa masse est de  $9.109 \times 10^{-31}$  kg. Comme tu peux l'observer, la masse d'un électron est négligeable, elle ne contribue pas à la masse de l'atome. Les électrons sont très importants parce qu'ils participent aux réactions chimiques qui produisent des molécules. Les atomes peuvent gagner ou perdre des électrons, ou partager des électrons avec d'autres atomes afin de former des liaisons chimiques. Lorsque deux atomes échangent des électrons, la liaison est appelée liaison ionique. Lorsque deux atomes partagent des électrons, la liaison est appelée liaison covalente.

#### I.2.Historique sur atome d'hydrogène

L'hydrogène, l'élément le plus abondant et le plus ancien de l'Univers, est apparu il y a 13 milliards d'années. Peu présent sur terre à l'état naturel, il y est en revanche très répandu à l'état combiné dans de nombreuses substances, en particulier avec l'oxygène avec lequel il constitue l'eau et le carbone avec lequel il constitue l'ensemble des hydrocarbures. Le savon Henry Cavendish (1731 – 1810), physicien et chimiste britannique, reprend les travaux de Paracelse avec différents métaux. En 1766, il recueille d'importantes quantités de gaz dans des vessies de porc et montre que ce gaz, « l'air inflammable », brûle dans l'atmosphère en produisant de l'eau.

#### I.3.Qu'est-ce qu'un atome d'hydrogène ?

L'hydrogène est un élément chimique très léger, non toxique. Son atome est extrêmement simple, avec un seul électron et un seul proton. L'hydrogène est un gaz incolore et inodore qui est l'élément le plus simple qui existe. C'est l'élément le plus abondant dans tout l'univers, puisqu'il constitue plus de 90% de tous les atomes. L'atome d'hydrogène se trouve dans les étoiles et constitue l'un des types de carburant qu'elles brûlent. L'état habituel de l'hydrogène est un gaz en raison de ses points de fusion et d'ébullition extrêmement bas.

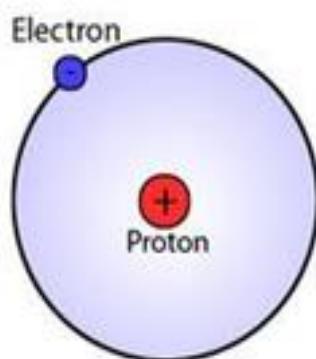


Figure I.2 : Atome d'hydrogène

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

### I.3.1. Propriétés physique et chimique de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène possède plusieurs propriétés physiques et chimiques. La liste suivante détaille certaines de ces propriétés.

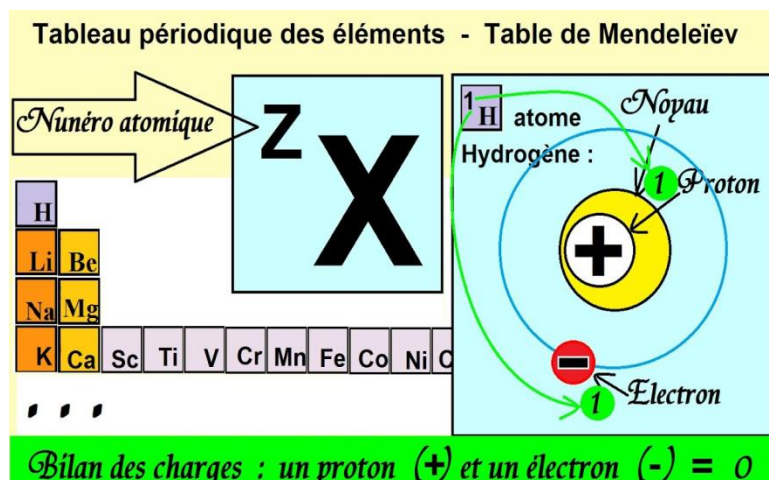


Figure I.3 : L'atome d'hydrogène est le premier élément du tableau périodique

- ✓ L'atome d'hydrogène est le premier élément du tableau périodique, son numéro atomique est donc 1 ;
- ✓ La masse atomique de l'atome d'hydrogène est de 1,008 amu (unité de masse atomique) ;
- ✓ Un atome d'hydrogène est constitué d'un électron et d'un noyau composé d'un proton;
- ✓ Le point d'ébullition de l'hydrogène est de  $-252,77\text{ °C}$  ;
- ✓ Le point de fusion est de  $-259,20\text{ °C}$  ;
- ✓ La densité est de  $0,0899\text{ g/cm}^3$  ;
- ✓ Rayon ionique 137h ( $\text{H}^+$ ) ;
- ✓ L'hydrogène a la densité la plus faible de tous les éléments ;
- ✓ L'hydrogène est extrêmement inflammable en présence d'oxygène. Lorsqu'il brûle;
- ✓ l'hydrogène émet de grandes quantités de chaleur et de lumière;
- ✓ L'eau est le produit résiduel de la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène;
- ✓ L'atome d'hydrogène peut avoir une charge positive, comme les métaux alcalins ou négative, comme les halogènes ;
- ✓ Configuration électronique :  $1s^1$  ;
- ✓ Énergie d'ionisation : 1312 kJ/mol

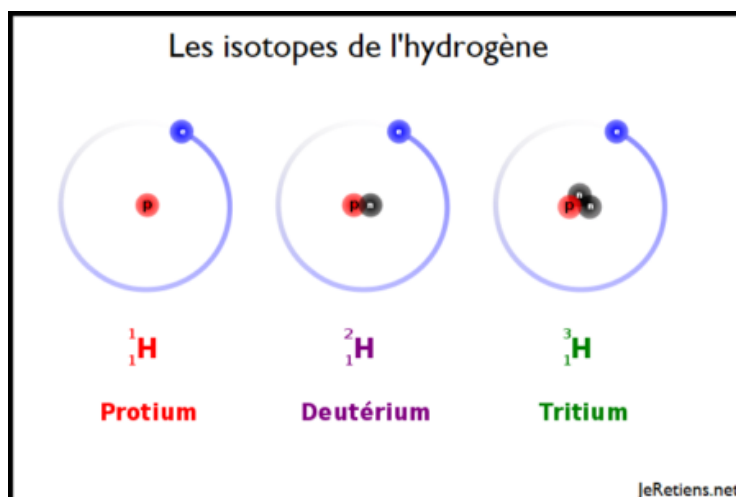
### I.3.2. Propriétés électroniques de l'atome d'hydrogène

#### I.3.2.1. Définition isotopique

Selon la définition d'isotope, chacun d'un même élément a le même numéro atomique ( $Z$ ) mais chacun a un nombre de masse différent ( $A$ ). Le numéro atomique correspond au nombre de protons dans le noyau atomique de l'atome. Le nombre de masse correspond à la somme des neutrons et des protons dans le noyau.

### I.3.2.2. Types d'isotopes

Isotopes de l'hydrogène : Les atomes d'hydrogène sont les plus simples de tous les atomes : ils sont constitués d'un seul proton et d'un seul électron. Outre la forme la plus courante de l'atome d'hydrogène, appelée protium, il existe deux autres isotopes de l'hydrogène : le deutérium et le tritium. Les trois isotopes de l'hydrogène ont la même configuration électronique. C'est pourquoi ils présentent pratiquement les mêmes propriétés chimiques, mais leurs propriétés physiques diffèrent largement en raison de leurs différences de masse. Parmi les trois isotopes, le protium est l'isotope de l'hydrogène le plus courant, que l'on trouve en abondance dans la nature: protium, deutérium et tritium.



**Figure I .4** : Isotopes de l'hydrogène

**Tableau I.1** : Isotopes d'hydrogène

Isotopes	Numéro atomique	Masse atomique	Nombre de neutrons	Nombre de protons	Abondance %	Symbole
Protium	1	1	0	1	99.98	H <sub>2</sub>
Deutérium	1	2	1	1	0.015	D <sub>2</sub>
Tritium	1	3	1	1	10 <sup>-15</sup>	T <sub>3</sub>

#### I.3.2.3.1. Atome hydrogénoïde

Un hydrogénoïde ou atome hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un, c'est un ion monoatomique, un cation ne possédant qu'un seul électron. Il a alors une structure semblable. Les orbitales atomiques estimées pour les systèmes comportant un seul électron, comme l'atome d'hydrogène, sont les plus simples. Un atome de n'importe quel autre élément ionisé jusqu'à un seul électron possède des orbitales assez semblables à celles de l'hydrogène.

# Hydrogène, Electrochimie et batteries

## Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

### I.3.3.Liaison ionique

Une liaison covalente est l'un des deux principaux types de liaisons chimiques qui se produisent entre les atomes d'un élément. La liaison implique les minuscules particules subatomiques d'un atome, appelées électrons. Une liaison covalente est une liaison dans laquelle deux ou plusieurs atomes partagent des électrons. Une liaison chimique crée un nouveau composé ou une nouvelle molécule. L'hydrogène ne possédant qu'un seul électron au total, il s'agit également de son seul électron de valence. Le méthane, ou CH<sub>4</sub> est un exemple de composé comportant des liaisons covalentes impliquant de l'atome d'hydrogène. Un atome de carbone possède quatre électrons de valence et a besoin de quatre électrons supplémentaires pour atteindre huit électrons et devenir stable. Quatre atomes d'hydrogène partagent donc leur électron de valence avec chacun des quatre électrons de valence du carbone. Cela donne huit électrons de valence pour le carbone et deux pour l'atome d'hydrogène, créant ainsi une couche externe complète pour les deux et un composé stable.

### I.3.4.Absorption et émission de l'atome d'hydrogène

Emission et absorption de lumière lors d'un saut électronique: Le gain d'énergie peut se faire si l'atome absorbe une radiation lumineuse. Energie de l'électron dans l'atome H ( pas le dihydrogène H<sub>2</sub> ): elle est donnée par l'expression:

$$E_n = - \frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \quad \text{où } n \in \mathbb{N}^* \quad \text{et } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

n est le nombre quantique principal, il désigne le numéro de la couche électronique dans laquelle se situe l'électron. L'énergie ne peut prendre que certaines valeurs (à la différence des planètes et satellites): on dit qu'elle est quantifiée.

### I.3.5.Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

L'atome le plus simple est celui de l'hydrogène, et c'est également celui qui possède le spectre le plus simple. On va décrire le spectre de cet élément, qui est par ailleurs l'élément le plus répandu dans l'univers

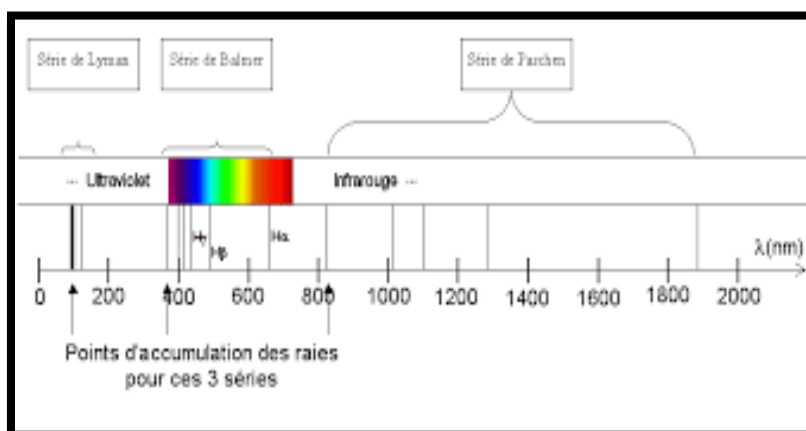
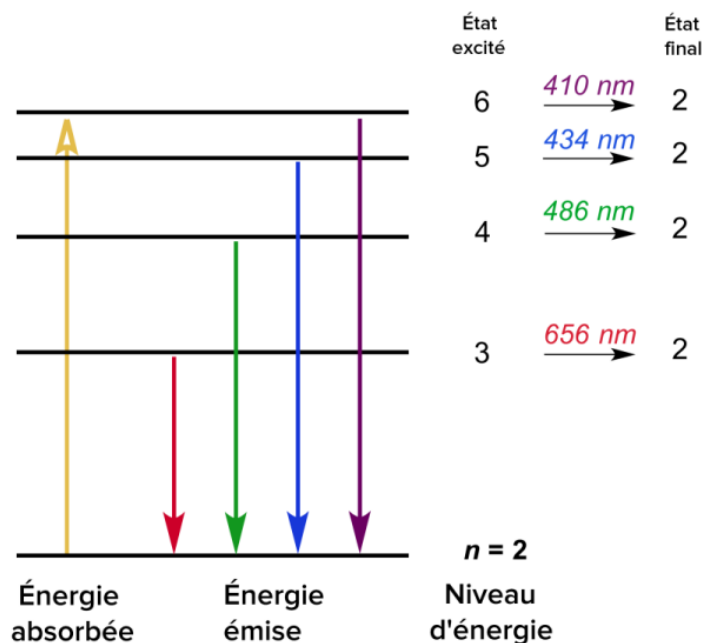


Figure I.5 : Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)**

**I.3.6. Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène**

Le diagramme énergétique d'une transformation est un graphique qui présente les différents niveaux d'énergie des substances présentes en fonction de la progression de la transformation.



**Figure I.6 :** Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

**Application**

Calcul du nombre d'onde :  $\bar{\nu} = 1/\lambda = \text{cm}^{-1}$

Calcul de la fréquence de l'onde :  $\nu = c/\lambda = \text{Hz}$

Calcul de la période de l'onde :  $T = 1/\nu = \text{s}$

Calcul de l'énergie des photons émis :  $\Delta E = h\nu = \text{J}$

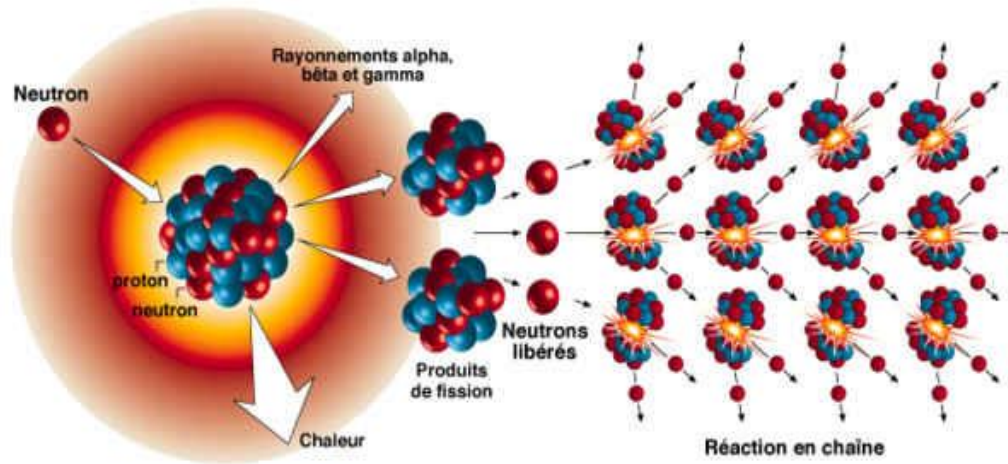
La relation entre la longueur d'onde du spectre d'un hydrogénoïde et les niveaux d'énergies n et m  $\bar{\nu} = 1/\lambda = Z^2 \cdot R_H [ 1/n^2 - 1/m^2 ]$  avec  $n < m$

La conservation de l'énergie s'écrit :  $E = E_0 + E_C$  ou  $E = W + E_C$  Où W est l'énergie d'extraction de l'électron et  $E_C$  l'énergie cinétique de l'électron.

$W = E - E_C = E - ( 1/2 m v^2 )$

### I.3.7.L'atome d'hydrogène en radioactivité

Le tritium  $T_3$  est un atome d'hydrogène radioactif qui se trouve souvent sous forme d'eau. Une dissémination peut créer une contamination de l'environnement dite surfacique (surfaces) et/ou atmosphérique (air ambiant) selon la nature et la forme physico-chimique de la substance radioactive. Les atomes d'hydrogène radioactifs sont très rares, car tous les 123 ans la moitié de ces atomes se transforment spontanément en hélium  $3(2^3He)$



**Figure I.7** : Une dissémination d'un atome

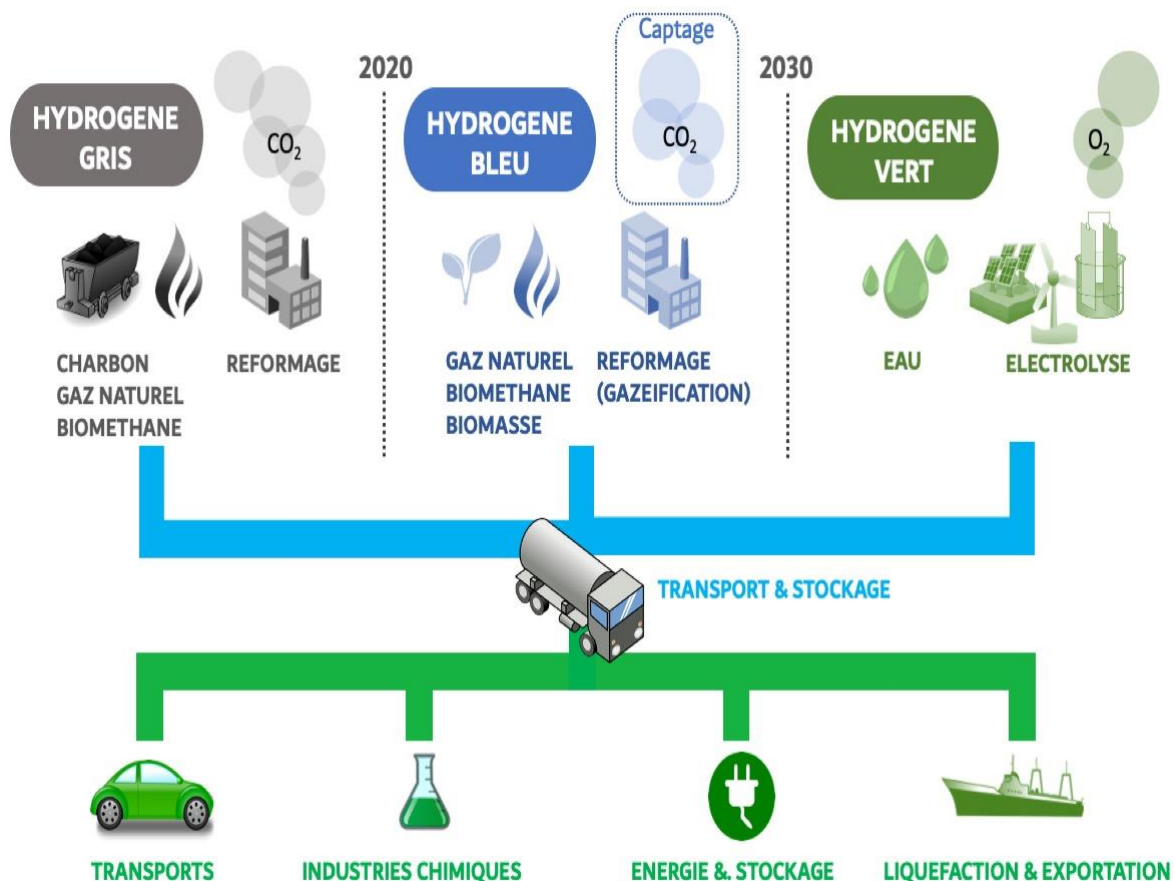
## I.4.La production de l'hydrogène

### I.4.1.Introduction

La production de l'hydrogène, dans ses aspects techniques, technologiques et économiques, est brièvement abordée parmi un très grand nombre de sociétés. L'hydrogène est produit à partir de ressources fossiles (charbon et pétrole), gaz naturel (composé essentiellement de méthane), biomasse (résidus de matières végétales et cultures spécifiquement consacrées à l'énergie) ou eau. Les procédés de production de l'hydrogène à partir de ces sources peuvent être différenciés selon que la méthode soit thermique, électrochimique ou. On peut distinguer dix procédés principaux : vapores-formage, oxydation partielle, thermolyse/ gazéification, dissociation de l'eau par cycle thermochimique, électrolyse, électrolyse à haute température, photolyse, phytobiologique, digestion anaérobie et micro-organismes photosynthétiques. Chacun de ces procédés est caractérisé par une source spécifique d'hydrogène, un besoin énergétique et une émission de sous-produits.

## Hydrogène, Electrochimie et batteries

### Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)



**Figure I.8 :** Sources primaires d'hydrogène et méthodes de production

#### I.4.2. Les procédés de production de l'hydrogène par électrolyse

L'électrolyse est très importante de nos jours, surtout pour les ressources concernant l'énergie et la fabrication de matériaux. Depuis les bases de l'électrolyse, comme l'hydrolyse de l'eau pour produire des gaz, jusqu'à l'électrolyse de divers sels fondus pour produire des métaux et la récupération de métaux précieux. Mais sais-tu comment nous utilisons l'électrolyse pour différentes applications. Dans ce résumé de cours, tu apprendras ce qu'est l'électrolyse et quelles sont ses utilisations. Plus important encore, tu vas acquérir une compréhension globale de la façon dont l'électrolyse est capable de nous aider dans des réactions qui ne sont pas thermodynamiquement possibles dans des conditions standards. Tu comprendras également comment l'électrolyse peut être appliquée pour de nombreuses utilisations industrielles.

L'électrolyse est une réaction électrochimique qui permet de réaliser des réactions non spontanées grâce à l'apport d'énergie sous forme d'électricité. L'électrolyse est l'un des deux environnements de cellule électrochimique qui peuvent être produits. Les cellules électrochimiques peuvent être divisées en cellules voltaïques (galvaniques) et en cellules électrochimiques. Consulte notre résumé sur l'électrochimie. L'électrolyse, dans sa forme la plus simple, est une réaction redox qui est contrôlée. Les réactions redox sont des réactions chimiques qui impliquent une réduction et une oxydation. Dans le contexte des électrons, la réduction est le gain d'électrons, tandis que l'oxydation est la perte d'électrons. La réduction et l'oxydation se produisent toujours simultanément dans un système et la séparation des deux

## Hydrogène, Electrochimie et batteries

### Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

demi-réactions nous aidera à créer une réaction d'oxydoréduction contrôlée pour les réactions électrochimiques, telles que l'électrolyse.

L'électrolyse exploite une réaction d'oxydoréduction non spontanée. Cela signifie qu'en général, il s'agit d'une réaction qui ne se produit pas ou ne fabrique pas de produits à partir des réactifs, dans des conditions standards. Dans l'électrolyse, cette énergie se présente sous la forme d'un courant (électricité). Si tu divises une certaine réaction d'oxydoréduction en ses deux demi-réactions, comme les réactions d'oxydation et de réduction qui composent la réaction complète.

On va faire passer un courant électrique entre deux électrodes: une anode et une cathode. Au niveau de la première, l'électricité dégage de l'oxygène ( $4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$ ) et, au niveau de la seconde, se dégage l'hydrogène ( $2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ OH}^-$ ).

#### I.4.2.1. Cellule d'électrolyse

Les cellules électrolytiques ou d'électrolyse sont des cellules électrochimiques qui peuvent être utilisées pour l'électrolyse de certains composés. Par exemple, l'eau peut être soumise à une électrolyse à l'aide d'une cellule électrolytique pour former de l'oxygène gazeux et de l'hydrogène gazeux. Cela se fait en utilisant le flux d'électrons dans l'environnement de réaction pour surmonter la barrière d'énergie d'activation de la réaction redox non spontanée.

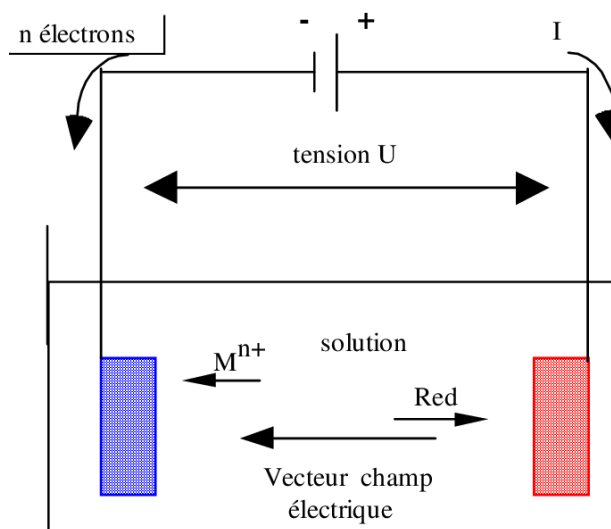


Figure I.9 : Cellule d'électrolyse

#### I.4.2.2. Types d'électrodes

**Conducteur électrique ou ionique libérant ou captant un courant électrique, un flux électronique passant dans un fluide ou dans le vide. On distingue les électrodes positives (anodes) des négatives (cathodes)**

**4<sup>e</sup> type : les électrodes spécifiques, qui mesurent l'activité d'un ion.**

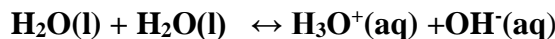
- **Électrodes** pour l'électrolyse.
- **Électrodes** pour les piles.
- **Électrodes** en chimie analytique.
- **Électrodes** en biologie.
- **Électrodes** transparentes.

## Hydrogène, Electrochimie et batteries

### Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

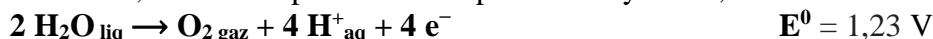
#### I.4.2.3. Qu'est-ce que l'électrolyse de l'eau ?

Que se passe-t-il si tu effectues une électrolyse de l'eau. L'électrolyse de l'eau produit de l'oxygène et de l'hydrogène à partir des molécules d'eau. Il est essentiel de mentionner que l'eau subit une auto-ionisation. L'auto-ionisation signifie qu'un composé réagit avec lui-même (dans une réaction d'équilibre) pour former des ions. Tu trouveras ci-dessous l'équation de l'auto-ionisation de l'eau :



Cette réaction est importante car l'eau la subit spontanément, et la production d'ions, notamment d'ions hydroxyde, est très importante pour les réactions d'oxydoréduction en électrochimie. En particulier, la décharge d'oxygène qui se produit à l'anode. Nous allons examiner ici les deux réactions qui se produisent à chaque électrode pendant l'électrolyse de l'eau pour découvrir comment la division d'une molécule d'eau par un courant peut aboutir à la production d'oxygène et d'hydrogène.

À l'anode, l'électrode positive où se produit l'oxydation, la réaction suivante a lieu :



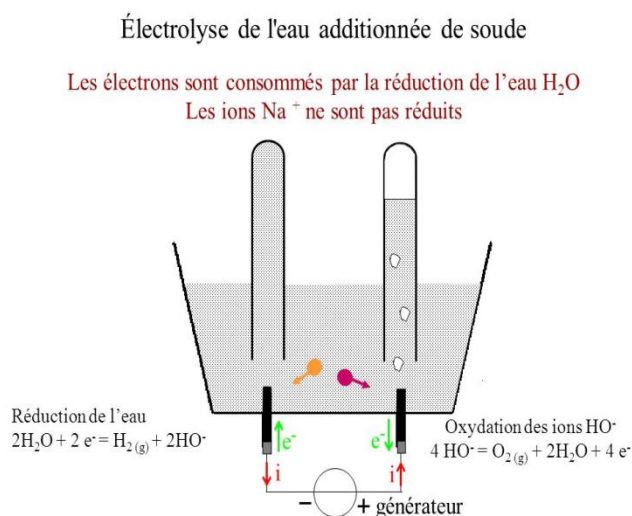
Pendant ce temps, à la cathode, l'électrode négative où se produit la réduction, la réaction suivante a lieu :



En mettant les deux réactions ensemble, la réaction globale de l'électrolyse de l'eau est la suivante :



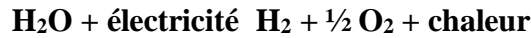
Dans cette réaction, l'eau sous forme liquide est divisée pour produire des gaz d'oxygène et d'hydrogène. Cette réaction permet de dégager ces gaz à partir de l'eau simple, qui peut ensuite être utilisée à d'autres fins industrielles. Tu peux voir ci-dessous un schéma du montage expérimental utilisé pour l'électrolyse de l'eau. Remarque les demi-réactions qui se produisent à chaque électrode, ainsi que les gaz qui sont dégagés.



**Figure I.10:** schéma du montage expérimental utilisé pour l'électrolyse de l'eau

## **Hydrogène, Electrochimie et batteries** **Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

Electrolyse de l'eau : procédé qui nécessite de l'électricité (rentable si la production d'électricité présente elle-même un coût peu élevé). Le courant électrique décompose la molécule d'eau en hydrogène et en dioxygène (O<sub>2</sub>)



Ce procédé correspond à la réaction inverse de celle se produisant dans une pile à combustible. Il permet de produire un hydrogène très « propre » (si l'électricité est produite en utilisant des sources renouvelables) mais n'est pas encore viable économiquement (2 à 3 fois plus coûteux que le procédé de vaporeformage). Le rendement de cette technique est de 40% sur toute la chaîne mais peut atteindre 80% en récupérant la chaleur.

Cette électrolyse possède différentes variantes, à différentes températures :

- **Electrolyse basse température (< 200°C) alcaline** utilisant une solution aqueuse d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) ;
- **Electrolyse basse température (< 200°C) utilisant un électrolyte solide** : membrane polymère PEMFC conductrice de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ;
- **Electrolyse à haute température (> 400°C)** utilisant une membrane céramique conductrice d'ions oxygène *SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)* SOFC, qui doit être couplée à un système solaire à concentration à un réacteur nucléaire à haute température pour profiter d'une source de vapeur bas coût ;
- **Gazéification et pyrolyse de biomasse (en particulier de charbon de bois)** : procédé en cours de recherche et développement qui permet par exemple d'obtenir de l'hydrogène par transformation chimique du bois à très haute température (entre 1 200°C et 1 500°C). On obtient un mélange de gaz contenant de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO). Après purification de ce mélange, on obtient de l'hydrogène.
- **Autres procédés à l'état de recherche** : d'autres techniques de production d'hydrogène sont actuellement à l'étude comme la photoélectrolyse (cellule photoélectrochimique décomposant l'eau sous l'effet de la lumière), la décomposition thermochimique de l'eau (l'eau est chauffé à 800/1 000°C grâce à l'énergie nucléaire) ou encore des microorganismes (production d'hydrogène par des bactéries modifiées sous l'effet de la lumière du soleil).

### **I.5. Les procédés de production de l'hydrogène par vaporeformage**

#### **I.5.1. Le vaporeformage d'hydrocarbures (méthane en principe)**

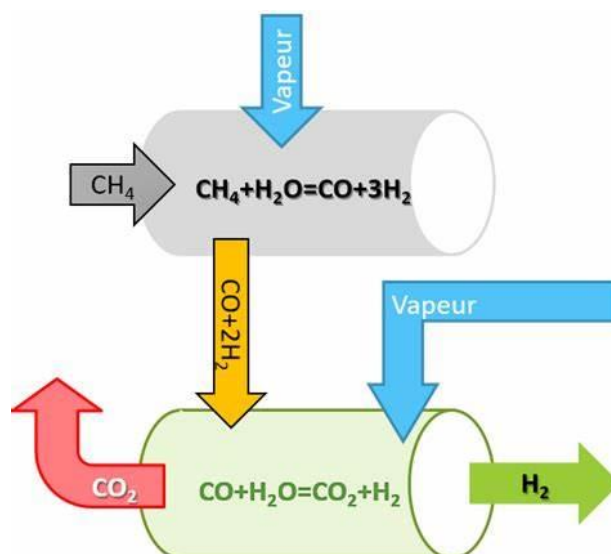
Le vaporeformage permet de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures. On utilise surtout du méthane. On parle alors de SMR (Steam Methan Reforming). Il y a deux réactions, d'abord celle de vaporéformage proprement dite (H<sub>2</sub>O + CH<sub>4</sub> → CO + 3H<sub>2</sub>), qui produit un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène, aussi appelé gaz de synthèse ou « Syngas », puis ce qu'on appelle la « Conversion catalytique » (CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>). Ces procédés supposent de chauffer le gaz à une température extrêmement élevée (700-1100°C) et libèrent 10 fois plus de CO<sub>2</sub> que cela ne produit d'hydrogène (en poids).

### I.5.1. La production d'hydrogène par gazéification

La gazéification de charbon est le deuxième principal procédé de production d'hydrogène actuellement. C'est une combinaison de plusieurs réactions se déroulant à des températures et des pressions élevées (500-1400°C >33 bars).

Il existe deux procédés de gazéification d'hydrogène

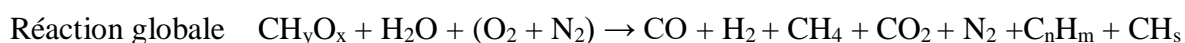
- Le procédé de fabrication de l'hydrogène brun ou noir consiste à transformer du charbon ou de la matière fossile ou organique en gaz par traitement thermique. La molécule d'hydrogène est ensuite isolée par vaporeformage.
- Le procédé de gazéification du bois consiste à brûler le bois dans un réacteur à très haute température (entre 1200 et 1500°C) .le bois libère des gaz qui vont alors se séparer et se reforme pour obtenir, d'un côté du dihydrogène (H<sub>2</sub>) et, de l'autre, du (CO).

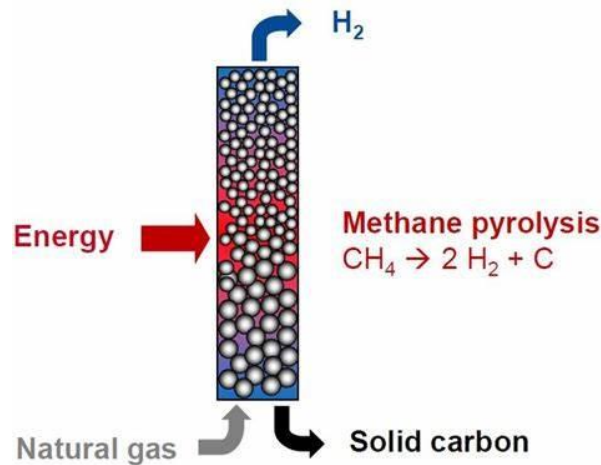


**Figure I.11:** Vaporeformage de l'hydrogène

### I.5.2. Les procédés de production de l'hydrogène par pyrolyse

La pyrolyse permet de produire de l'hydrogène sans émission de CO<sub>2</sub>, y compris si le gaz intrant est d'origine fossile, car le carbone est rejeté sous la forme solide. Cet hydrogène est qualifié de « gris » car sa production émet des quantités importantes de CO<sub>2</sub>. Cette phase est encore appelée carbonisation ou dé volatilisaison. Sous l'effet du chauffage entre 300 et 700°C, les matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents, puis sont évacuées. On aboutit ainsi à une matrice fortement carbonée et très poreuse.





**Figure I .12 :** Procédés de production de l'hydrogène par pyrolyse

### II.5.3. Les procédés de production de l'hydrogène par biomasse

Le monde de la biomasse est extrêmement vaste et il est difficile d'en faire une présentation à la fois rapide et complète. Le terme de biomasse désigne la masse de matière vivante végétale, présente à la surface du globe. Une partie de ce gisement, constituée principalement des plantes et des arbres, peut être exploitée à des fins énergétiques. La biomasse est produite par les organismes vivants principalement par l'activité photosynthétique des plantes, mais aussi des animaux, des insectes, des micro-organismes...

#### I .5.3.1. Types de la biomasse

La biomasse est donc partout et disponible en grande quantité. Plus précisément, la biomasse exploitable par l'homme peut être classée suivant cinq origines différentes :

- **La biomasse d'origine agricole** qui regroupe les cultures alimentaires et énergétiques mais également les résidus, par exemple les tiges non consommables, et les déchets de l'agriculture tels que les surplus et produits non-calibrés pour la consommation et, finalement, les effluents d'élevage comme les déjections et litières animales qui forment les fumiers et les lisiers.
- **La biomasse d'origine forestière** qui englobe les forêts soit le bois comme matière première de même que les résidus et déchets issus de l'activité forestière lors de la première transformation du bois.
- **La biomasse d'origine aquatique**, soit les résidus des activités de pêche et d'aquaculture ainsi que les cultures d'algues et de micro-algues.
- **La biomasse d'origine industrielle** regroupe principalement tous les produits connexes de l'industrie agroalimentaire et de l'industrie du bois de deuxième transformation.
- **La biomasse d'origine collective** qui comprend l'ensemble des déchets produit par l'homme et notre société, soit les déchets.

**II.5.3.2. Les avantages de l'utilisation de biomasse :** On peut utiliser la biomasse comme source d'énergie, Tout simplement pour les raisons suivantes :

- ✓ Elle est neutre en CO<sub>2</sub> ;

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

- ✓ Elle est disponible partout et souvent en grande quantité;
- ✓ Elle aide à la gestion des déchets solides ;
- ✓ Elle est inoffensive et sûre;
- ✓ Elle est écologique ;
- ✓ Elle est renouvelable;
- ✓ Elle peut être transformée en différentes sources d'énergie.

### I.5.4. Production d'hydrogène par voie nucléaire

Les deux procédés de production massive d'hydrogène « vert », l'électrolyse (HT) et la thermochimie, nécessitent de disposer de chaleur décarbonée à haute température congénère avec de l'électricité elle-aussi décarbonée. Les réacteurs nucléaires électrogènes refroidis à eau fonctionnent à des températures insuffisantes (300°C) pour obtenir (sauf électrolyse à moyenne température) des rendements compétitifs. Les réacteurs à très haute température ont été d'emblée destinés à la cogénération d'électricité et d'hydrogène.

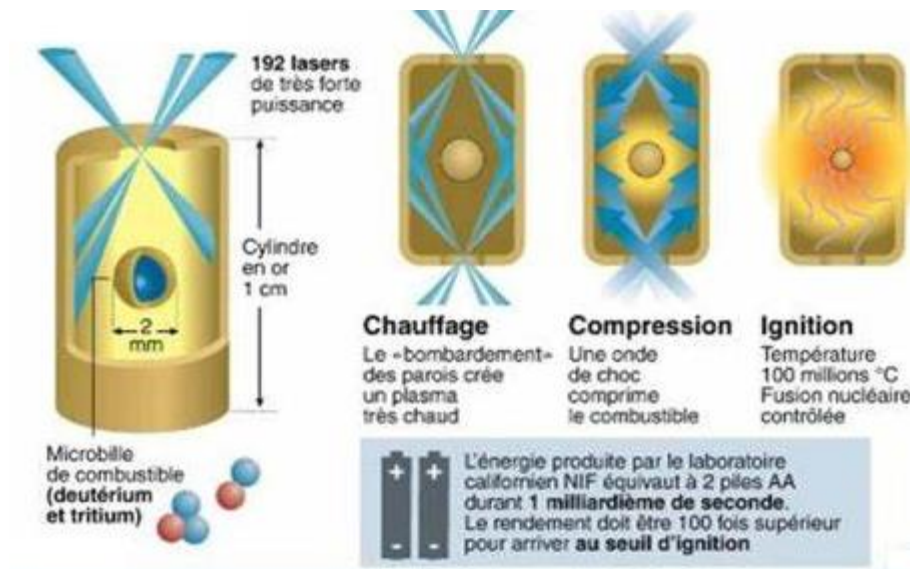
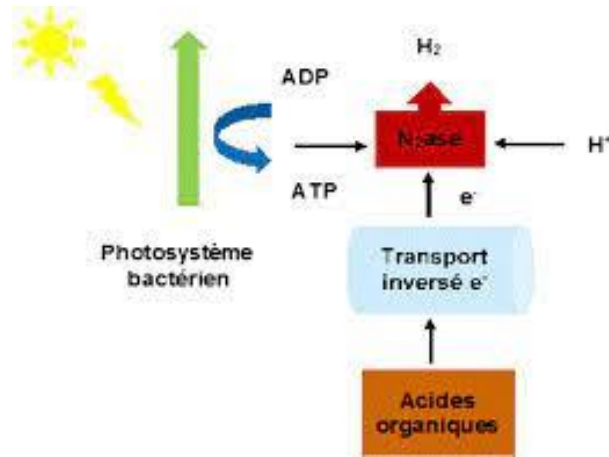


Figure I.13 : Production d'hydrogène refroidis à eau

### I.5.5. Les procédés de production de l'hydrogène par voie biologique

Les méthodes biologiques de production d'hydrogène se révèlent être des procédés idéaux car respectueux de l'environnement avec des rendements limités certes mais intéressants. Pour améliorer ces rendements, il est possible d'envisager l'association des procédés biologiques comme le couplage de la fermentation sombre, de la photo-fermentation et de la bio photolyse

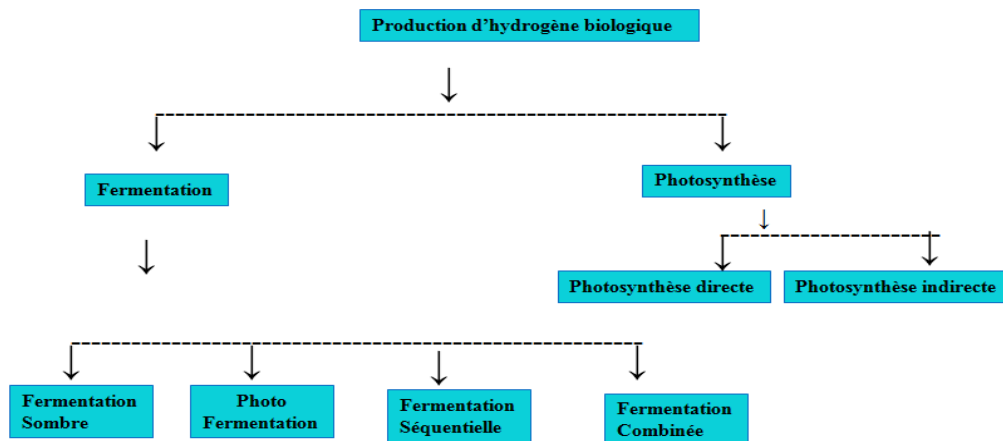
**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)**



**Figure I.14:** Production d'hydrogène par procédés biologiques

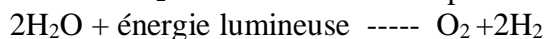
**II.5.5.1. Méthodes biologiques de production d'hydrogène**

La production d'hydrogène biologique implique l'utilisation de microbes spécialisés (Clostridium et Rhodobacter) dans un bioréacteur. Les méthodes courantes pour la production de bio-hydrogène comprennent la fermentation sombre, la photo-fermentation, la photolyse directe, la photolyse indirecte et la fermentation séquentielle (Fig I.15).



**Figure I.15:** Méthodes biologiques de production d'hydrogène

Certaines enzymes de ces micro-organismes sont très importantes pour leur permettre de produire du bio hydrogène. Des études récentes du potentiel enzymatique de la production d'hydrogène montrent qu'elles possèdent des groupes de métaux complexes entant que sites actifs. L'inhibition incomplète de PSII peut générer des conditions anaérobies pour les cellules dans le photo-bioréacteur, car il ya moins d'activités d'oxydation de l'eau pour faire évoluer l'O<sub>2</sub> et les résidus utilisés par la respiration.



**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)**

**Tableau I.2** : Comparaison des méthodes biologiques de production de l'hydrogène

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>1. Photo synthèse de l'hydrogène (photolyse directe et indirecte)</b> •Substrat bon marché •Processus simple •Réduction des émissions de gaz à effet de serre	Faible taux de conversion a bioréacteurs coûteux sont dans photosynthèse de l'hydrogène
<b>2.Photo-fermentation</b> •Taux de conversion élevés de s acides organiques •Peut être appliquée après une fermentation sombre	Lumière exigée a `concurrence des méthanogènes sont dans photo-fermentation
<b>3. Fermentation sombre</b> •Substrats bon marché •Technologie de réacteur simple •Large gamme de spécialistes microbiens •Grande productivité	Rendements faibles et faible élimination de la DCO sont dans fermentation sombre
<b>4. Fermentation séquentielle</b> •Taux de production d'hydrogène élevé •Rendement supérieur au processus en une seule Etape •Élimination élevée de la DCO des eaux usées •Moins d'acides organiques dans les effluents que dans une seule e `tape de fermentation	Coûts d'investissement élevés` à `des coûts de production plus élevés dans fermentation séquentielle

**I.6.Le stockage de l'énergie**

Consiste à placer une quantité d'énergie en un lieu donné pour une utilisation c'est-à-dire stocker des calories ou de l'électricité permet de stabiliser les réseaux énergétiques. Ce stockage peut se décliner sous diverses formes. L'énergie peut être stockée sous forme mécanique (dans le cas d'une retenue d'eau d'un barrage), électrochimique (piles et accumulateurs) par exemple. La gestion de l'énergie est donc un art subtil qui associe production, transformation, transport et stockage.

**I.6.1.Les différentes formes de stockages d'énergies**

Il existe plusieurs formes de stockage à savoir

- ✓ Stockage de combustible ;
- ✓ Stockage électrochimique;
- ✓ Stockage de calories;
- ✓ Stockage mécanique;
- ✓ Stockage sous forme d'énergie potentielle de pesanteur;
- ✓ Stockage sous forme d'énergie chimique;
- ✓ Stockage sous forme d'énergie mécanique;
- ✓ Stockage de l'énergie thermique.

**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)**

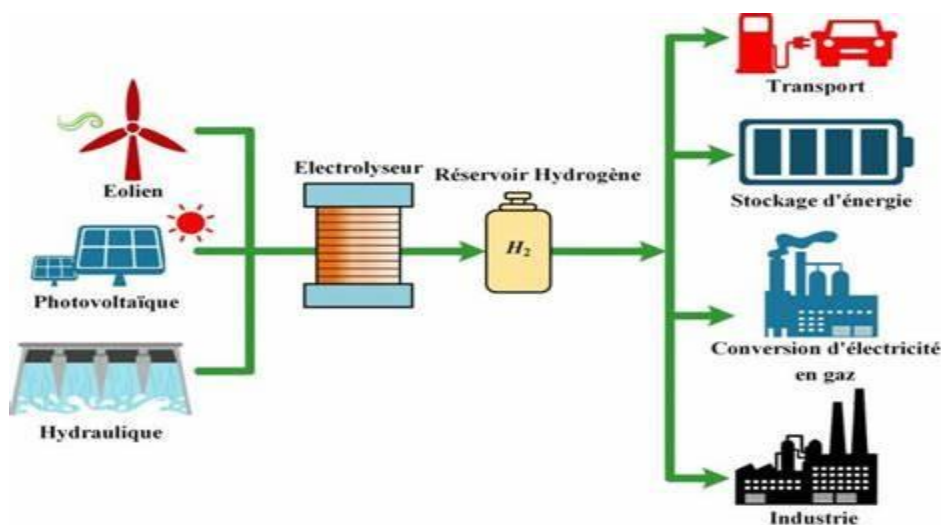
**Tableau. I.3 :** Stockage de l'énergie, aspect fondamentaux

Type de technologie	Pompage d'eau	Compression d'air	Volants inertiels	Procédés électrochimiques	Production d'hydrogène
Mode de stockage	Élévation d'eau	Compression d'air	Entraînement d'un disque par un moteur	Réaction électrochimique	Électrolyse de l'eau
Nature du stockage	Énergie potentielle de pesanteur	Air comprimé	Énergie cinétique de rotation	Énergie chimique	Hydrogène
Mode de restitution électrique	Turbinage d'eau	Turbinage d'air	Entraînement d'un alternateur	Réaction électrochimique	Combustion d'hydrogène dans une pile à combustible

**I.6.2. Le stockage et la distribution d'hydrogène**

Le concept de « **stockage de l'hydrogène** » désigne toutes les formes de mise en réserve de l'hydrogène en vue de sa mise à disposition ultérieure comme produit chimique ou vecteur énergétique. Cette étape est nécessaire car sous forme de gaz, l'hydrogène est peu dense et donc peu pratique à transporter. À titre illustratif, il faut un volume d'environ 11 m<sup>3</sup>, c'est-à-dire le volume du coffre d'un grand utilitaire, pour seulement stocker 1 kg d'hydrogène, soit la quantité nécessaire pour parcourir 100 km. Il est donc indispensable d'augmenter sa densité et plusieurs techniques existent pour cela :

- Le stockage sous forme de gaz pressurisé ;
- Le stockage sous forme cryogénique ou liquéfiée ;
- Le stockage dans des solides.



**Figure I.16 :** Le stockage et la distribution d'hydrogène

## **Hydrogène, Electrochimie et batteries**

### **Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

Le stockage sous pression est une technologie relativement simple à mettre en œuvre mais s'avère assez coûteux en énergie de compression. C'est une pratique standard depuis de très nombreuses années. En pratique, l'hydrogène est stocké dans des bouteilles ou assemblages de bouteilles cylindriques, en acier à basse ou moyenne pression (20 ou 25 MPa). L'inconvénient de ce mode de stockage reste l'encombrement, puisque la densité de l'hydrogène est de  $14 \text{ kg/m}^3$  à 20 MPa et à température ordinaire (21 °C) contre  $100 \text{ kg/m}^3$  pour le méthane.

## Chapitre II. Electrochimie

### II.1.Introduction

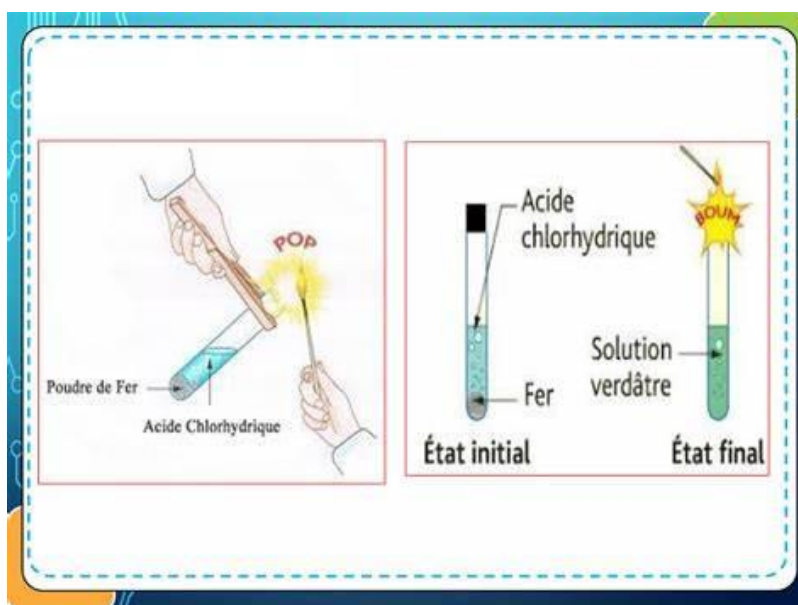
L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, elle étudie la relation entre transformation chimiques et passage d'un courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnelles (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries et capteurs),...etc. L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomène de transport, électricité,...

#### II.1.1.Réaction chimique

Une réaction chimique donnée normalement lieu à une absorption ou un dégagement de chaleur : effet thermique de la réaction.

La particularité d'une réaction chimique :

- Contacte entre les particules réagissent.
- Parcours des électrons très court.
- Collision dans tous les points.



**Figure II.1** : Réaction chimique pour produire de l'hydrogène

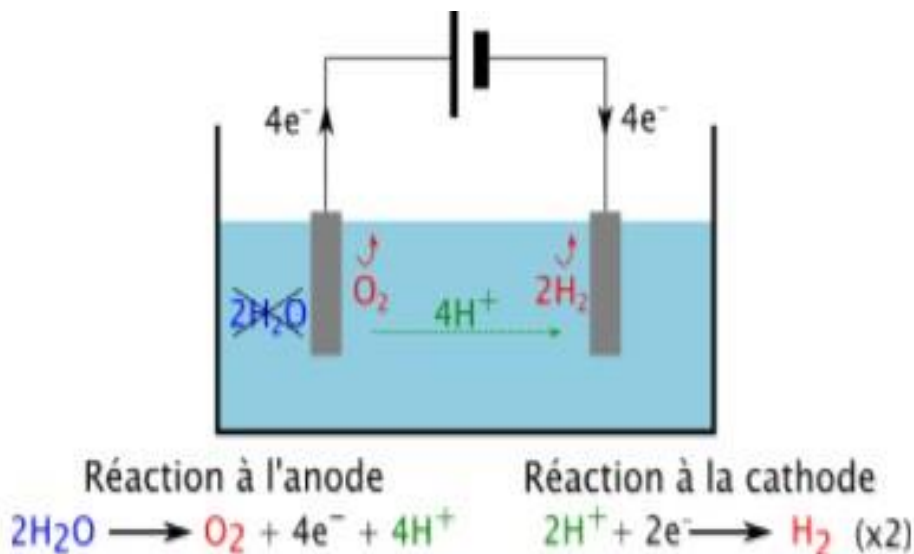
#### II.1.2.Réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est une réaction qui se déroule à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Elle implique un transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte. Ce transfert entraîne une oxydation d'une espèce de l'électrolyte qui perd des électrons et une réduction d'une autre espèce qui gagne des électrons

La production d'hydrogène se fait par la réaction de l'eau avec un courant électrique. Les ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) sont produits à la cathode et les protons  $\text{H}^+$  à l'anode. Les protons acceptent des électrons dans une réaction d'oxydation pour former du gaz hydrogène. Le

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

procédé le plus courant de fabrication de l'hydrogène est le vaporeformage du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée.



**Figure II. 2 :** Réaction électrochimique pour produire de l'hydrogène

Les réactions électrochimiques mettent nécessairement en jeu les électrons.

Le système électrochimique comporte :

- 1- Deux pièces métalliques (électrodes). Conducteur électronique – Anode + Cathode
- 2- Electrolyte : conducteur ionique.
- 3- Les espèces régissantes.

Un processus électrochimique est constituant par l'ensemble des phénomènes associant à la production d'un transfert électronique à travers l'interface électrochimique (contact entre le conducteur électrochimique et le conducteur ionique).

1. Echange d'électrons de l'électrode Solution

A (oxydant) + n e<sup>-</sup> - Réducteur (réduction)

2. D'électrons solution (A) électrons (l'électrode)

A (réducteur) - n e<sup>-</sup> - Ox (oxydation)

L'espèce A qui s'oxyde et que se réduit = espèce électro actives.

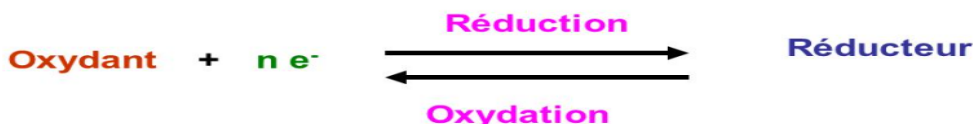
L'anode est le siège de la réaction d'oxydation.

La cathode est le siège de la réaction de réduction.

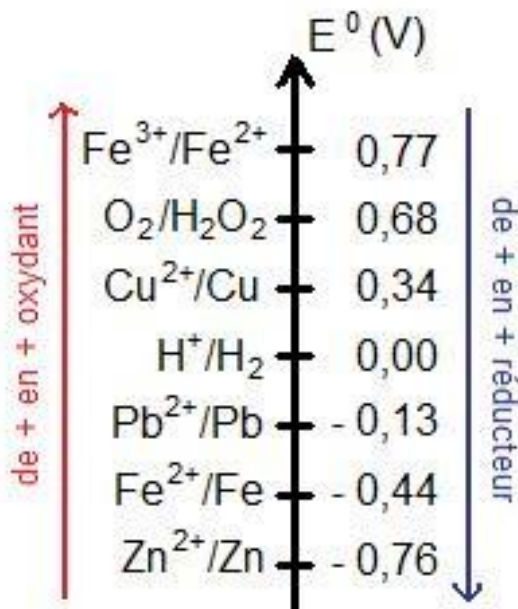
### II.1.3. Couple oxydant-réducteur

- On appelle **oxydant** une entité (atome, molécule ou ion) capable de capter au moins un électron (noté e<sup>-</sup>) au cours d'une réaction chimique :
  - **Oxydant** = capteur d'électrons
- On appelle **réducteur** une entité (atome, molécule ou ion) capable de céder au moins un électron au cours d'une réaction chimique :
  - **Réducteur** = donneur d'électrons
- Un oxydant et un réducteur sont dits **conjugués** et forment un couple redox (noté Oxydant/Réducteur) si on peut les relier par une **demi-équation d'oxydoréduction** :

**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**



**Tableau II.1** : Quelques couple oxydant/réducteur



#### II.1.4.L'état d'oxydation, le nombre d'oxydation

Dans une réaction d'oxydoréduction entre un métal et un non métal, il est facile de « suivre » le transfert d'électrons entre le réducteur et l'oxydant. Pour « suivre » le transfert d'électrons, les chimistes ont construit un outil commode qui fait appel au nombre (ou degré) d'oxydation. Ce dernier permet de savoir si un élément chimique peut être réduit (il a gagné un ou des électrons) ou oxydé (il a perdu ou gagné un électron) qu'il soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Nous allons donc attribuer à chaque élément chimique un nombre d'oxydation en suivant les règles suivantes :

**Règle 1:** Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps pur simple atomique ou moléculaire est égal à 0.

**Règle 2:** Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.

**Règle 3:** La somme de tous les n.o des éléments dans :

- Une molécule neutre est égale à 0.
- Un ion est égal à la charge de cet ion.

**Règle 4:** Dans des composés, les éléments métalliques ont des n.o positifs :

- Les éléments du groupe 1A (alcalins) ont toujours un n.o de +I.
- Les éléments du groupe 2A (alcalino-terreux) ont toujours un n.o de +II.

**Règle 5 :** Dans des composés, les éléments non métalliques suivants ont les n.o indiqués dans le tableau II.2 suivant:

**Tableau II.2 :** Nombre d'oxydation des éléments non métalliques

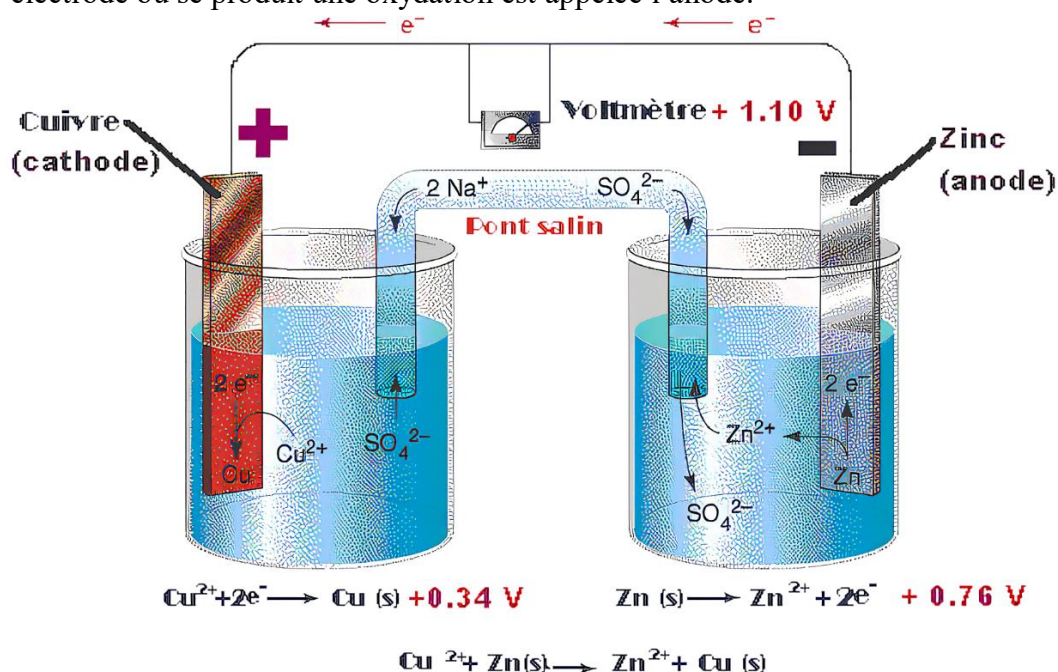
Non métal	Nombre d'oxydation	Exemple
Fluore	-I	$Mg\boxed{F}_2$
Hydrogène	+I	$\boxed{H}_2O$
Oxygène	-II	$C\boxed{O}_2$
Groupe 7A	-I	$C\boxed{Cl}_4$
Groupe 6A	-II	$H_2\boxed{S}$
Groupe 5A	-III	$\boxed{N}H_3$

### II.2. Pile électrochimique

Une pile est un générateur électrochimique (conversion d'énergie chimique en énergie électrique) dans lequel se déroule une réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox. Il est constitué de deux parties (appelées demi-piles), reliées par un pont salin, comportant chacune un conducteur métallique (appelés électrode) en contact avec un milieu ionique (conducteur) appelé électrolyte.

L'électrode où se produit une réduction est appelée la cathode ;

L'électrode où se produit une oxydation est appelée l'anode.



**Figure II.3 :** Pile électrochimique

### **II.2.1. Fonctionnement d'une pile**

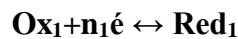
À l'intérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des ions (porteurs de charges) : les cations se déplacent dans le sens du courant (vers la borne +) et les anions se déplacent en sens inverse (vers la borne -) ;

À l'extérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des électrons (porteurs de charge) : ils se déplacent de la borne - vers la borne + (sens inverse du sens conventionnel du courant) ; Le pont salin assure la continuité électrique et la neutralité électrique entre les deux demi-piles.

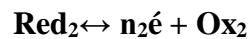
### **II.2.2. Réactions aux électrodes**

Les réactions aux électrodes se déduisent du sens de déplacement des électrons :

Au pôle négatif de la pile, des électrons sont libérés selon la demi-réaction suivante (oxydation) :



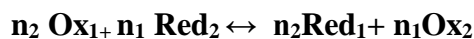
Au pôle positif de la pile, les électrons qui arrivent sont captés selon la demi-réaction suivante (réduction) :



(Des ions métalliques sont consommés et des atomes métalliques sont formés)

### **II.2.3. Réaction de fonctionnement**

Lorsque la pile fonctionne, une réaction chimique a lieu dont l'équation correspond au bilan des réactions électrochimiques qui se déroulent à chacune des électrodes de la pile :



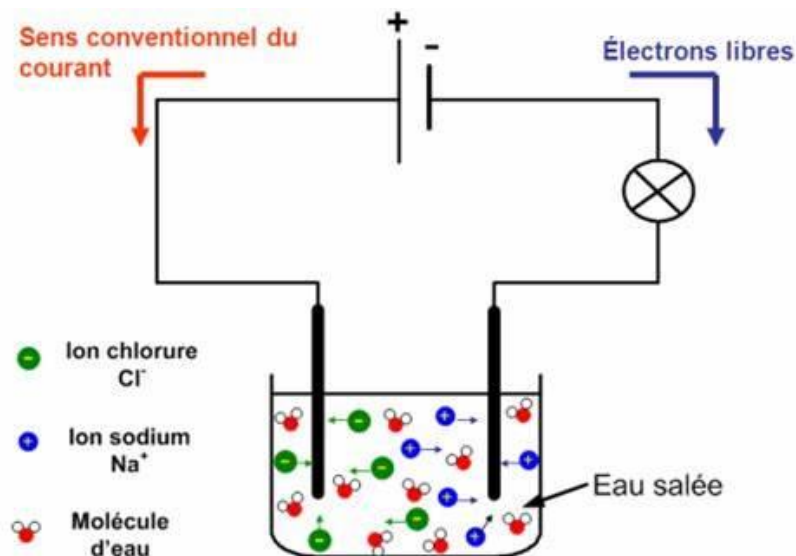
La pile transforme donc de l'énergie chimique en énergie électrique qu'elle transfère au circuit extérieur : c'est un générateur électrochimique. Une partie de l'énergie libérée est dissipée par effet Joule. Lorsqu'on recharge un accumulateur, les espèces chimiques qui ont été consommées aux électrodes sont régénérées : le sens de la réaction d'oxydoréduction est inversé grâce à un apport d'énergie.

### **II.2.4. Propriétés électriques des solutions**

En courant continu (électrolyse) :

Electrolyse = réaction chimique résultante d'un d.d.p appliquée aux électrodes (réaction électrochimique).

**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)**



**Figure II.4 : Propriétés électriques des solutions**

Le fonctionnement de la pile se déduit de la mesure de la f.é.m. ou du sens de déplacement du courant.

**Exemple 1 :** Lorsque l'on mesure la f.é.m. de la pile zinc – cuivre, on trouve :

$$U = (V_{Cu} - V_{Zn}) \approx E_{Cu - Zn} \approx 1,1 \text{ V}$$

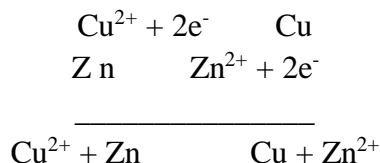
- Cette f.é.m. est positive.
- Lors du fonctionnement de la pile Zinc – cuivre, le courant circule, à l'extérieur de la pile du pôle positif (électrode de cuivre) vers le pôle négatif (électrode de zinc).
- En conséquence, les électrons, responsables du passage du courant dans le circuit extérieur (circuit électrique), se déplacent de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre.
- À l'électrode de zinc se produit une réaction qui cède des électrons, c'est une oxydation :
- $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$
- à l'électrode de cuivre se produit une réaction qui consomme des électrons, c'est une réduction :
- $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} = Cu_{(s)}$
- l'anode qui est le siège d'une oxydation. La réaction chimique cède des électrons :
- L'électrode de Zinc est l'électrode positive :
- la cathode qui est le siège d'une réduction. La réaction chimique consomme des électrons :  
L'électrode de cuivre est l'électrode négative:
- à l'intérieur de la pile, le courant électrique est dû à une double migration des ions positifs et négatifs se déplaçant en sens inverse.
- Les cations se déplacent dans le sens du courant et les anions dans le sens inverse.
- Lorsque la pile fonctionne :
- La demi-pile  $Cu^{2+} / Cu$  consomme des ions cuivre  $II$  : leur concentration diminue.
- La demi-pile  $Zn^{2+} / Zn$  forme des ions zinc  $II$  : leur concentration augmente.
- L'électro neutralité de chaque solution est maintenue grâce à la circulation des ions dans le pont salin.

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

### Application 1

La plus connue est la **pile Daniell** constituée des couples  $Zn^{2+}/Zn$  et  $Cu^{2+}/Cu$ .

D'après les potentiels respectifs de chaque couple rédox :  $E^\circ Cu^{2+}/Cu = 0.34 V$  et  $E^\circ Zn^{2+}/Zn = -0.76 V$ , il va y avoir oxydation du zinc (dissolution du zinc métallique) et dépôt de cuivre.



D'après les potentiels standards, le zinc va s'oxyder : la plaque de Zn sera donc l'anode. Le Cuivre va se réduire (dépôt de cuivre), la plaque de cuivre sera la cathode.

$$\begin{aligned} [Cu^{2+}] &= 0.1 \text{ mol/L} \\ [Zn^{2+}] &= 0.1 \text{ mol/L} \\ E^\circ Cu^{2+}/Cu &= 0.34 V \\ E^\circ Zn^{2+}/Zn &= -0.76 \end{aligned}$$

On obtient:  $E = 1.1 V$

### Exemple 2 : La loi de Faraday

Faraday (1834) a établi une relation entre la quantité d'espèce chimique formée à l'électrode et la quantité de charge passée durant une électrolyse.  $1 F = 96500 C$ .

1 mole de Na :  $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

1/2 moles de Cu :  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$  → une mole d'électron.

1/3 moles d'Al :  $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$

$\Phi$  (une mole) =  $N \cdot e^- = 6.022 \cdot 10^{23}$  électrons / mole  $\times 1.602 \cdot 10^{-19} C$  / électrons = 96485 C/mole  $\sim 96500 C/mole$

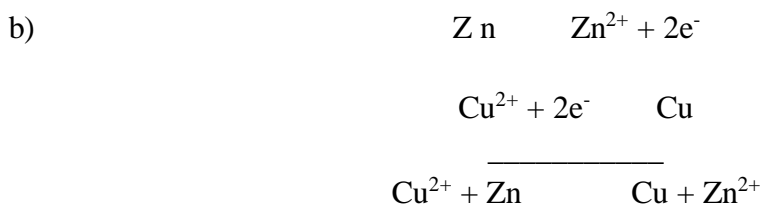
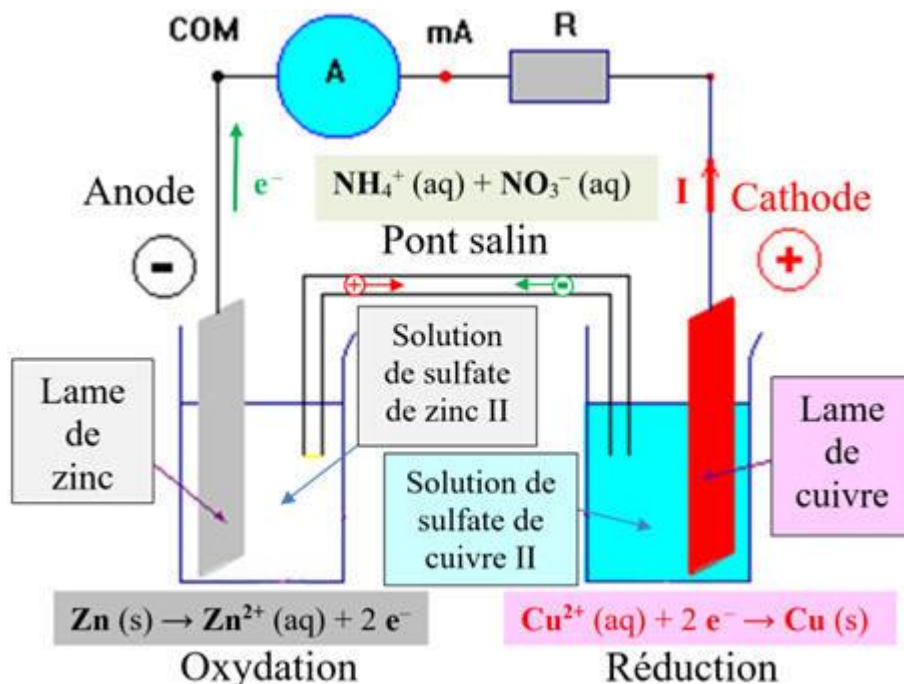
### Application 2

On considère la pile formée en associant les deux demi-piles mettant en jeu les couples  $Fe^{2+}/Fe$  et  $Cu^{2+}/Cu$ .

Chaque demi-pile contient  $V = 100 \text{ mL}$  de concentration  $C_i = 0,100 \text{ mol/L}$ . à l'extérieur du circuit, les électrons circulent de l'électrode de fer vers l'électrode de cuivre.

- Donner la représentation conventionnelle de la pile.
- Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes quand la pile débite ? Justifier.
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite.

On obtient



**Exemple 3 : La loi de Nernst**

La loi de Nernst s'applique dans plusieurs cas. D'abord, elle est utilisée pour définir la force électromotrice d'une pile, en démontrant la différence de potentiel entre les deux électrodes. Ensuite, elle sert à démontrer la constante d'équilibre des réactions d'oxydoréduction

$$E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}$$

où :

- E est le potentiel d'électrode du couple Ox/Réd (en volt)
- E<sup>0</sup> est le potentiel standard d'électrode du couple Ox/Réd
- R est la constante des gaz parfaits (R = 8,314 J . mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)
- T est température (°K)
- n est le nombre d'électrons transférés lors de la demi-réaction
- F est la constante de Faraday (= 96 500 C/mol)
- a<sub>ox</sub> est l'activité de l'oxydant
- a<sub>red</sub> est l'activité du réducteur

**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

**Application3**

1/Définir clairement les couples, écrire les demi-équations électroniques, donner les expressions littérales puis calculer les potentiels E, à 25°C, pour les systèmes suivants:

1. Dihydrogène à la pression p = 1 bar et solution acide à pH = 3 2.

$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$ $E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c^2(H^+)}{p(H_2)}$ $E = \frac{RT}{F} \ln [c(H^*)]$ $E = 2.303 \frac{RT}{F} \log [c(H^*)]$ $E = -2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$	<p>R = 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>            F = 96485 C mol<sup>-1</sup>            T = Temperature in K            c = Concentration [mol/l]</p> <p>p(H<sub>2</sub>) = Saturated vapour pressure [bar]            p(H<sub>2</sub>) = 1 bar // 1.013 bar            E<sup>o</sup> = 0.0 V</p> <p>pH = - Log[c(H*)]</p>
---	--

-2.303  $\frac{RT}{F}$  pH      59 mV @ 25°C

On obtient

$$E = -0.06\text{pH} = -0.06 \times 3 = -0.18\text{V}$$

### **III. Les accumulateurs et les piles**

#### **III.1 Les piles**

##### **III.1.1. Historique**

En 1801, Alessandro Volta présente devant Napoléon Bonaparte sa pile voltaïque, un empilement de disques d'argent et de zinc. Les piles électrochimiques modernes sont très différentes : plus performantes et plus compactes. On rencontre différents modèles : les piles salines et les piles alcalines. Cependant, elles ont un défaut majeur : une fois l'énergie chimique utilisée, la pile est usée. Ainsi, on peut penser aux accumulateurs électrochimiques, dont les batteries électriques.

Il existe cinq technologies de piles grand public :

- Pile saline ;
- Pile alcaline ;
- Pile au lithium
- Pile à l'oxyde d'argent (certaines piles boutons pour montres) ;
- Pile zinc-air (utilisée notamment dans les prothèses auditives).

##### **III.1.2. Les principaux types de piles**

Il y a deux catégories de piles.

✓ Les piles dites impolarisables, dont le fonctionnement ne modifie pas les extrémités de la chaîne.

✓ Les piles dites à dépolarisant, on évite la formation d'hydrogène au pôle positif en utilisant à ce pôle un système redox de tension plus élevée que celle de l'électrode à hydrogène.

###### **a. Piles impolarisables :**

###### **Pile Daniell :**

+ Cu / CuSO<sub>4</sub> // ZnSO<sub>4</sub> / Zn -

###### **Pile Weston :**

+ Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CdSO<sub>4</sub> // CdSO<sub>4</sub> / (( Cd )) Hg -

###### **b. Piles à dépolarisant solide**

###### **Pile Leclanché**

+ C / MnO<sub>2</sub> // NH<sub>4</sub>Cl / Zn (Hg) -

Pile de Rube – Mallory :

+ C, Hg / HgO + Zn(OH)<sub>2</sub> // KOH / Zn(Hg) -

###### **- Pile Lalande :**

+ Cu / CuO // NaOH 20% / Zn( Hg)

###### **c. Piles à dépolarisant liquide**

###### **Pile de Grove :**

+ Pt / HNO<sub>3</sub> // ZnSO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Zn ( amalgamé) -

###### **Pile au bichromate de Poggendorf :**

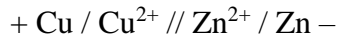
+ C / K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Zn -

###### **Pile de Fery ( Pile air – Zinc) :**

+ C [O<sub>2</sub>] // NH<sub>4</sub>Cl ou KOH / Zn -

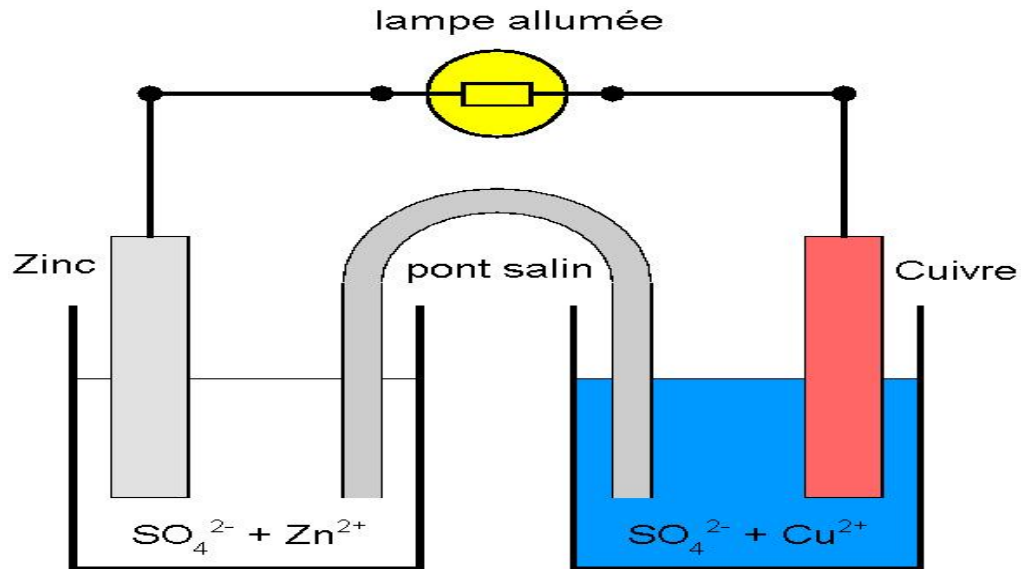
###### **d. Etude de la pile Daniel :**

**Hydrogène, Electrochimie et batteries**  
**Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**



La force électromotrice de la pile est  $E = E_+ - E_-$  avec  $E_+ > E_-$

Lorsque plusieurs électrolytes interviennent dans une pile, il existe une tension de jonction liquide/ liquide



**Figure III.1:** Pile Daniell

**III.1.3.Évolution spontanée d'une pile**

- Le critère d'évolution permet de prévoir le sens d'évolution spontanée d'une pile.
- En fonctionnement, une pile est un système hors d'équilibre.
- Le critère d'évolution spontanée permet de déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge dans une pile.
- La connaissance du quotient de réaction dans l'état initial et de la constante d'équilibre de la réaction associée permet de connaître l'évolution spontanée du système chimique.
- Remarque : une pile usée est une pile qui a atteint son état d'équilibre, elle ne peut plus débiter du courant.
- Si  $Q_r = K \Rightarrow I_{eq} = 0$ .

**III.1.4.Les différentes piles vendues dans le commerce**

Paroles d'élèves : « pile plate, piles rondes de toutes tailles, pile bouton, pile pression »

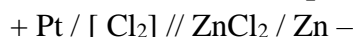
Remarque : pas une fois n'est mentionnée la batterie d'une voiture



**Figure III.2:** Les différentes piles vendues dans le commerce

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

### III.1.5. Relation entre potentiel de pile et activités des corps dissous.



**Au pôle (+) :**  $\text{Cl}_2 + 2 e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$  :  $E_+ = E^0 + 0.06/n \log( P_{\text{Cl}_2}/a^2 \text{Cl}^-)$

**Au pôle (-) :**  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$  :  $E_- = E^0 + 0.06/n \log( a \text{Zn}^{2+})$

La réaction globale :  $\text{Cl}_2 + \text{Zn} \leftrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Zn}^{2+}$

Calcul de la tension de la cellule à partir de la formule de Nernst.

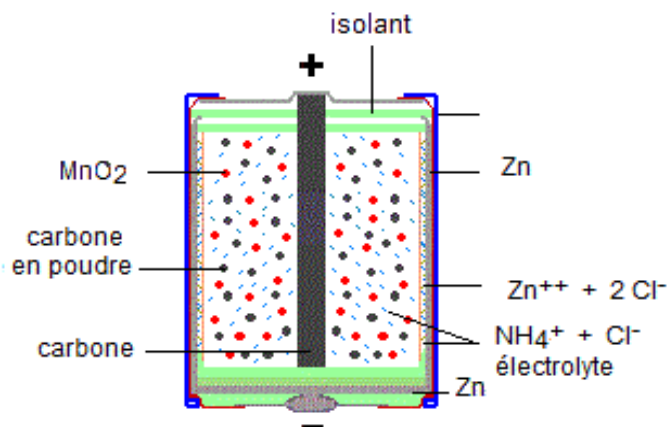
$$E = E_+ - E_- = E^0(+) - E^0(-) - 0.06/2 \log( a^2 \text{Cl}^- \cdot a \text{Zn}^{2+} / P_{\text{Cl}_2} )$$

**Tableau III.1:** Liste des potentiels standard, en volts

Half-Reaction	E°(Volts)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}(\text{aq})$	+2.87
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}(\text{aq})$	+1.36
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}(\text{aq})$	+1.07
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{K}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93

### III.2. piles salines, piles Leclanché ou piles sèches

Les piles salines ont été inventées en 1867 par Georges Leclanché. Une pile Leclanché est un type de pile électrique fonctionnant par oxydoréduction entre le zinc et le dioxyde de manganèse, avec un électrolyte constitué de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium.. La réaction globale qui se produit dans la pile s'obtient avec les deux demi-équations : La force électromotrice E d'une pile saline est de 1,5 V environ. Afin de rendre l'électrolyte plus conducteur, on y rajoute des particules de carbone. On a la structure suivante :



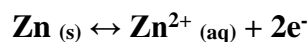
**Figure III.3:**Pile Leclanché

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

En fonctionnement, à la borne positive (cathode), une réaction de réduction se fait : la réduction de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}^{2+}$  suivant l'équation ci-dessous :



A la borne négative, anode, c'est une réaction d'oxydation qui s'effectue :



### III.2.1. Inconvénients des piles Leclanché

Toutes les piles, qu'elles soient alcalines ou salines, peuvent couler un jour ou l'autre si elles sont laissées à l'abandon. Le meilleur moyen d'éviter les fuites de piles est donc d'utiliser une autre sorte de piles.

### III.2.2. Les piles alcalines

Les piles alcalines sont des piles primaires qui ne peuvent être rechargées. Leur tension est proche de 1,5 V, et elles ont une forte autonomie. Elles mettent 50 à 60 heures pour complètement se décharger. On les représente de la manière suivante : **La cathode** est formée par un tube en acier. Il contient du dioxyde de manganèse mélangé à du carbone.

**L'anode** est constituée par une pointe reliée à la borne -, et entourée de poudre de zinc noyée dans un électrolyte, la potasse.

Les piles alcalines sont des piles primaires qui ne peuvent être rechargées. Leur tension est proche de 1,5 V, et elles ont une forte autonomie. Elles mettent 50 à 60 heures pour



Figure III.4: Pile alcaline

### III.2.3. La Pile au lithium

Une pile lithium utilise la technologie au lithium. Ces piles sont souvent installées dans des appareils électriques à faible intensité qui nécessitent une efficacité sur une longue durée. Il existe deux types de pile au lithium :

- La pile au lithium métal : ce type de pile est non rechargeable et utilise du lithium métallique comme anode (1er élément) et du dioxyde de manganèse comme cathode

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

(2ème élément). La réaction des deux provoque une énergie qui permet d'alimenter des appareils domestiques.

- La pile au lithium ionique : ce type de pile est rechargeable et est idéal pour des produits de consommation.



**Figure III.5:** Pile au lithium

### III.2.3.1. Inconvénients du lithium métal

- Hors du domaine de stabilité de l'eau nécessité d'un électrolyte non aqueux
- Formation de dendrites de lithium à la recharge pile lithium non rechargeable
- Électrolyte solide : batterie lithium métal - polymère (Batscap)

Matériau d'insertion à la négative : batterie lithium - ion

**Tableau III.2 :** Comparaison des technologies

	Plomb	Nickel-Cadmium	Nickel-Métal Hydrure	Lithium-ion
Tension cellule	2,0 V	1,2 V	1,2 V	3,6 à 3,7 V 3,2 V (LFP)
Énergie Spécifique	25-50 Wh/kg	30-60 Wh/kg	50-90 Wh/kg	100-230 Wh/kg
Cycles	200-500	1000-1500	1000	500-3000
Domaine de Température	0°C à 50°C	-30°C à 50°C	-20°C à 50°C	-20°C à 50°C
Autodécharge	~5% /mois	~15% /mois	~25% /mois	~2% /mois
Durée de vie calendaire	5 ans	10 ans	5-10 ans	5-15 ans
Prix kWh (Pb base 100)	100	300	350	300 à 500
Temps de charge standard	10 hrs	5 hrs	3-5 hrs	3 hrs

### III.3. Les accumulateurs et Pile à combustible

#### III.3.1. Généralités

Il y a nécessité de stocker chaque fois que la demande énergétique est décalée dans le temps vis-à-vis de l'apport énergétique solaire. En effet : La demande énergétique est fonction de la charge à alimenter, demande continue ou discontinue des appareils d'utilisation.

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

L'apport énergétique solaire est périodique (alternances jour/nuit, été/hiver) et aléatoire (nuages ou non). Ce décalage entre la demande et l'apport énergétique nécessite un stockage d'électricité. Le système tampon le plus couramment utilisé pour les systèmes photovoltaïques est la batterie d'accumulateurs électrochimiques bien connue dans le domaine automobile.

### III.3.2. Définition

Les accumulateurs électrochimiques sont des générateurs "réversibles" c'est-à-dire pouvant stocker l'énergie électrique sous forme chimique puis la restituer à tout moment sur demande grâce à la réversibilité de la transformation.

### III.3.3. Différents types

De nombreux types d'accumulateurs électrochimiques existent (Pb, CdNi, NiZn, ...), toutefois un des plus anciens et des plus couramment utilisés dans l'automobile est l'accumulateur au plomb. Celui-ci subit des perfectionnements constants pour améliorer ses performances en vue de l'utilisation la mieux adaptée au photovoltaïque

### III.3.4. Les accumulateurs au plomb

Une batterie au plomb est un accumulateur électrochimique dont les électrodes sont à base de plomb et l'électrolyte est un mélange d'eau et d'acide sulfurique. Cette batterie est généralement constituée de plusieurs cellules en série, afin d'obtenir la tension désirée

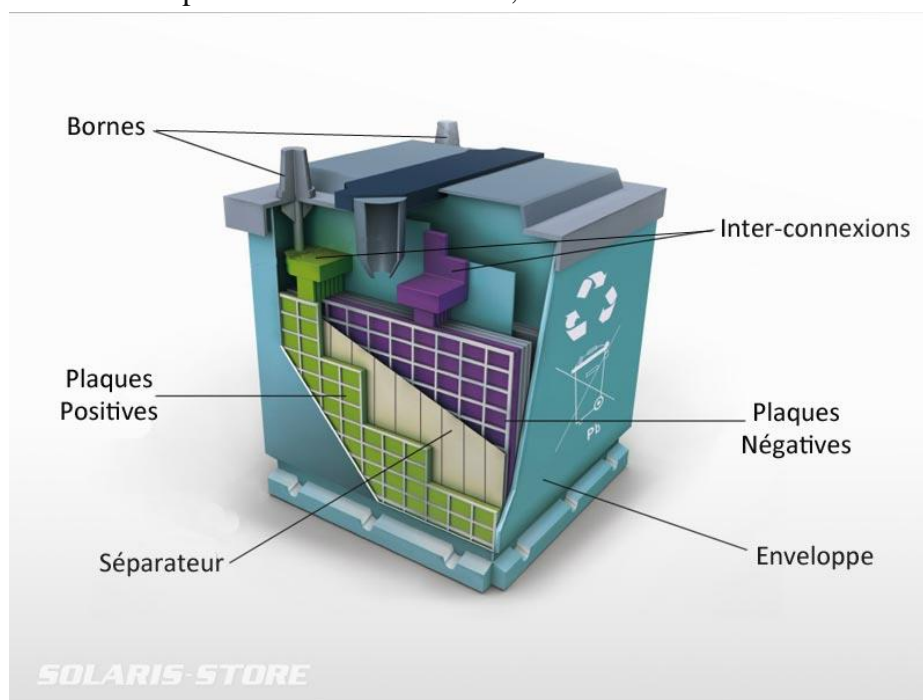


Figure III.6 : Accumulateur au plomb

## Hydrogène, Electrochimie et batteries

### Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

- L'électrode positive est une plaque rectangulaire en plomb renforcée par des nervures entre lesquelles sont disposées des lamelles ou des tubes constitués par des oxydes de plomb.
- L'électrode négative est une plaque de plomb à surface gaufrée dont les alvéoles sont garnis de plomb spongieux.
- L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique dont la densité varie en fonction de l'état de charge de la batterie.

Organisation : L'énergie qu'on peut emmagasiner dans un accumulateur étant proportionnelle à la surface des électrodes, on a intérêt à augmenter leurs dimensions. Pour éviter un trop grand encombrement, on constitue deux faisceaux de plaques parallèles positives et négatives intercalées. L'ensemble des plaques est immergé dans l'électrolyte contenu dans un bac en matière isolante (verre ou matière plastique)

#### III.3.4.1.Principe de fonctionnement

Pendant la décharge, la concentration de l'acide sulfurique décroît. Inversement de l'acide sulfurique se reforme pendant la charge. Le moyen le plus sûr de vérifier l'état de charge est de mesurer la densité de l'électrolyte, ce qui permet de connaître la concentration en acide. En fin de charge, si on prolonge le passage du courant, l'hydrogène et l'oxygène résultant de la décomposition de l'eau finissent par se dégager à l'état gazeux sur les électrodes (Electrolyse). Si la décharge se produit trop longtemps, ou si on ne surveille pas la concentration d'acide sulfurique, celui-ci peut attaquer les plaques en donnant du sulfate de plomb qui n'est plus détruit par la suite. L'accumulateur se sulfat, il finit par devenir inutilisable.

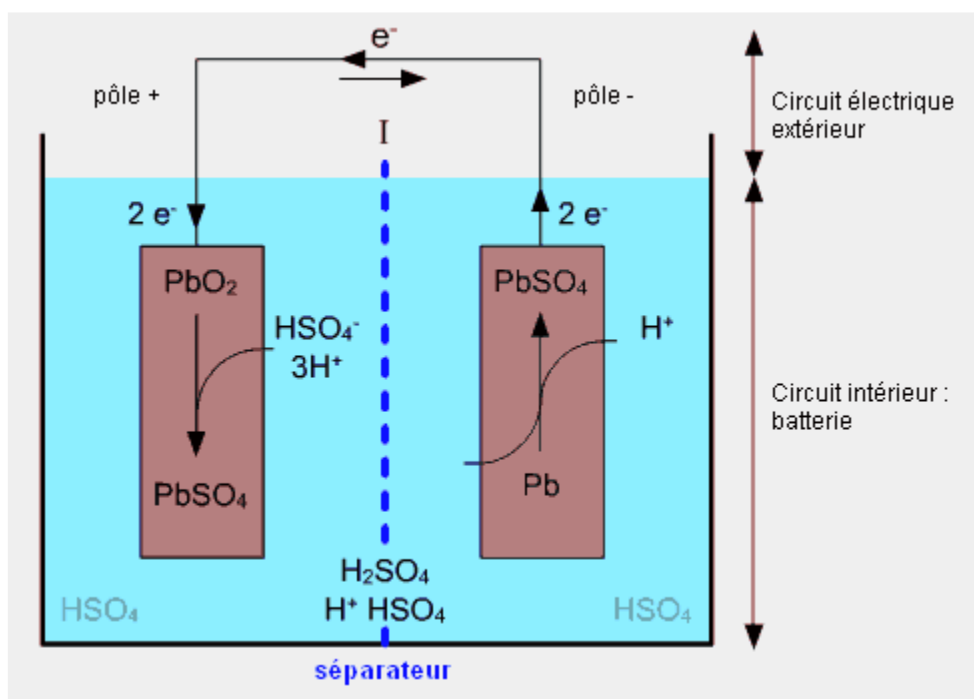


Figure III.7 : Schéma d'accumulateur au plomb

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

### ⚡ Charge

La charge est une dismutation forcée, les réactions électrochimiques aux électrodes étant les suivantes :

- ✓ Anode (oxydation) :  $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
- ✓ Cathode (réduction) :  $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$
- ✓ La réaction globale peut ainsi être écrite :  
 $2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$
- **La dismutation** est une réaction chimique dans laquelle une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur

### ⚡ Décharge

Décharge est une médiamutation spontanée, les réactions électrochimiques aux électrodes étant les suivantes :

- ✓ Anode (oxydation) :  $\text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \quad E^\circ_1 = -0,356 \text{ V}$
- ✓ Cathode (réduction) :  $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad E^\circ_2 = +1,685 \text{ V}$

La réaction globale peut ainsi être écrite :  $\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

- **La médiamutation**, aussi appelée antidismutation, rétrodismutation, dédismutation est une réaction chimique dans laquelle les réactifs sont deux espèces identiques ayant des nombres d'oxydation différents

### III.3.4.2. Caractéristiques

Les batteries au plomb se caractérisent généralement par une densité de puissance élevée. Cela signifie qu'elles peuvent délivrer des intensités de courant élevées. C'est un avantage, notamment pour l'utilisation industrielle ou pour les batteries de démarrage des véhicules

#### a) Tension

La tension aux bornes d'un élément d'accumulateur au plomb est voisine de 2V. Sa valeur varie entre 1,7 V et 2,4 V suivant l'état de charge en conditions normales de fonctionnement.

- b) **Capacité** : L'énergie stockée s'exprime en Watt-heure.  $E(\text{Wh}) = C(\text{Ah}) \times U(\text{V})$
- c) **Nombre de cycle** : Une batterie ne peut supporter qu'un nombre limité de cycle charge-décharge.
- d) **Durée de vie** : Indépendamment du nombre de cycle la durée de vie d'une batterie est limitée par l'oxydation des électrodes et des bornes.
- e) **Tenue au froid** : Les batteries à électrolyte liquide supportent mal le froid. Leur capacité baisse rapidement avec la température et si l'électrolyte gèle,
- f) **Auto-décharge** : Une batterie non-utilisée se décharge d'elle-même. Pour une batterie au plomb, le taux d'auto-décharge est en générale limité (de l'ordre de 5% par mois) mais il peut augmenter rapidement avec la température.
- g) **Rendement**. Le rendement en ampères-heures (ou faradique) est le rapport entre la quantité d'électricité débitée à la décharge  $Q_d$  et la quantité d'électricité fournie lors de la charge  $Q_c$ .  
$$\eta_q = Q_d / Q_c$$

Ce rendement est de l'ordre de 90 %. Le rendement en énergie (ou énergétique) est de l'ordre de 70 à 80 %. Ce rendement est plus faibles que le précédent car les ampères-heures ne sont pas stockés et restitués à la même tension.

## **Hydrogène, Electrochimie et batteries**

### **Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

#### **e) Autodécharge.**

Le taux d'autodécharge d'un accumulateur représente la perte moyenne relative de capacité par mois et pour une température donnée. L'autodécharge est une caractéristique interne découlant de la technologie utilisée et est généralement donnée pour une température de 20 °C. Elle est de l'ordre de 10 % par mois, pour les plaques au plomb – antimonieux (cet alliage a pour but d'augmenter la tenue mécanique). Elle est de l'ordre de quelque % par mois pour le plomb doux (à faible teneur d'antimoine) ou le plomb - calcium, mais les éléments sont plus fragiles. (T = 20°C)

#### **III.3.4.3. Inconvénients des batteries au plomb**

Les inconvénients de la batterie au plomb sont :

- ✓ Courte durée de vie dans certaines applications ;
- ✓ Lourde en raison de la masse atomique élevée du plomb;
- ✓ Chargement lent en raison de la chimie inhérente;
- ✓ Durée de vie du cycle faible par rapport à la technologie Li-ion et aux autres produits Chimiques;
- ✓ Capacité « utilisable » limitée.

#### **III.4. Accumulateur nickel-cadmium**

##### **III.4.1. Introduction**

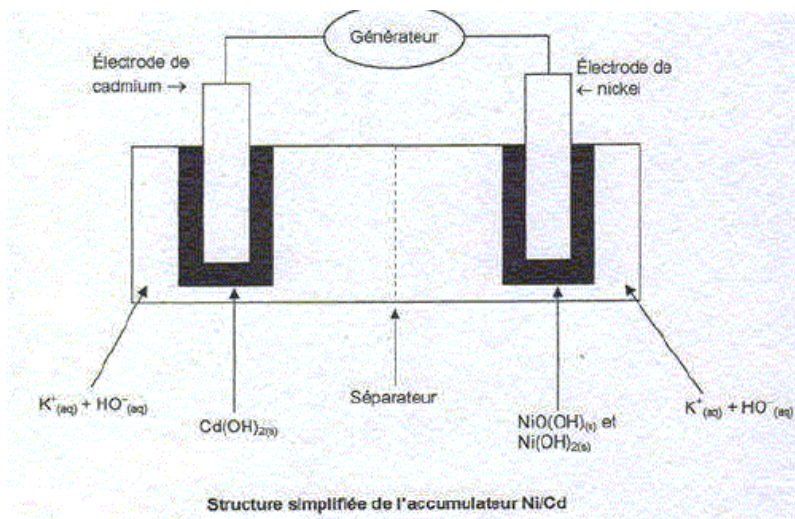
Dans les accumulateurs au nickel, l'électrode positive est constituée d'oxyhydroxyde de nickel (III NiO(OH) qui se transforme en hydroxyde de nickel (NiII(OH)<sub>2</sub>) lors de la décharge. Divers matériaux peuvent être employés pour l'électrode négative. L'accumulateur nickel-fer ayant disparu vers 1920, nous étudierons l'accumulateur nickel-cadmium et l'accumulateur nickel-hydrure métallique qui restent très utilisés malgré la concurrence de l'accumulateur au lithium

##### **III.4.2. Historique**

L'accumulateur nickel-cadmium a été inventé en 1899 par le Suédois (Waldemar Jungner qui a déposé un brevet) ce sujet en 1901. Une société a été formée en 1910 pour sa fabrication industrielle en Suède. L'accumulateur nickel-cadmium a été développé en Allemagne pendant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle pour des applications aéronautiques. Ses utilisations se sont étendues). D'autres domaines après la seconde guerre mondiale. Aujourd'hui, l'accumulateur nickel-cadmium est fortement concurrencé par les accumulateurs nickel-hydrure métallique et les accumulateurs aux ions lithium, mais il conserve son intérêt dans certaines applications

### III.4.3. Constitution

Dans un accumulateur nickel-cadmium chargé, l'électrode positive est constituée d'oxyhydroxyde de nickel(III) NiO(OH) et de graphite et l'électrode négative est en cadmium Cd. L'électrolyte est une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium K<sup>+</sup> + HO<sup>-</sup>. L'électrolyte participe aux réactions de décharge et de charge, mais sa concentration ne change pas.

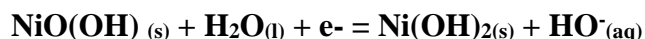


**Figure III.8** : Accumulateur au nickel-cadmium

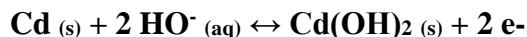
#### III.4.3.1. Réactions électrochimiques

##### a) Décharge

Les couples en présence sont NiO(OH) / Ni(OH)<sub>2</sub> et Cd(OH)<sub>2</sub> / Cd. À l'électrode positive, l'oxyhydroxyde de nickel(III) NiO(OH) est réduit en hydroxyde de nickel(II) Ni(OH)<sub>2</sub>, le nombre d'oxydation du nickel passant de III



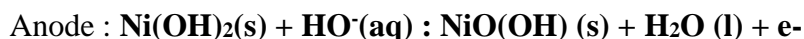
Cette réaction est une simplification de la réalité qui fait intervenir plusieurs oxydes et hydroxydes de nickel. À l'électrode négative, le cadmium Cd est oxydé en hydroxyde de cadmium Cd(OH)<sub>2</sub>, le nombre d'oxydation du cadmium passant de 0 à II.



Cette réaction est également une simplification de la réalité. La réaction globale est ainsi :  
 $\text{Cd}_{(s)} + 2 \text{NiO(OH)}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{Cd(OH)}_{2(s)} + 2 \text{Ni(OH)}_{2(s)}$ . Les ions OH<sup>-</sup> n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction globale. La concentration de la solution d'hydroxyde reste donc constante quel que soit l'état de charge de l'accumulateur.

##### b) Charge

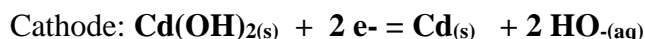
Les réactions aux électrodes lors de la charge sont les inverses de celles qui apparaissent lors de la décharge. Hydroxyde de nickel (II) Ni(OH)<sub>2</sub> est oxydé à l'électrode positive qui constitue maintenant



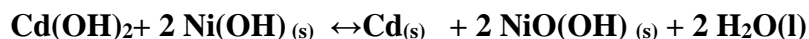
## **Hydrogène, Electrochimie et batteries**

### **Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

L'hydroxyde de cadmium est réduit à l'électrode n négative qui constitue donc maintenant



La rédaction globale est ainsi :



#### **III.4.4. Propriétés**

La pile à combustible à oxyde solide fonctionne. La pression atmosphérique normale et sous des températures de 900°C à 1100°C pour que l'électrolyte ait une conductivité ionique suffisante. La tension par élément est comprise entre 0,7 V et 0,95 V. Le rendement peut atteindre 60 %.

#### **III.4.5. Avantages et inconvénients**

La température élevée confère plusieurs avantages à la pile à combustible à oxyde solide. La présence de catalyseurs à base de métaux nobles comme le platine n'est pas nécessaire. La production du dihydrogène peut se faire par vaporeformage in situ. Enfin, le rendement est élevé grâce à l'utilisation de la chaleur produite (cogénération). Les inconvénients principaux sont la durée élevée de la mise en température et l'utilisation nécessaire de matériaux adaptés pour résister à la température élevée.

#### **III.4.6. Applications**

Du fait de la température de fonctionnement élevée et du temps de démarrage important, la pile à combustible à oxyde solide est essentiellement destinée aux applications, stationnaires. Elle se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et la cogénération.

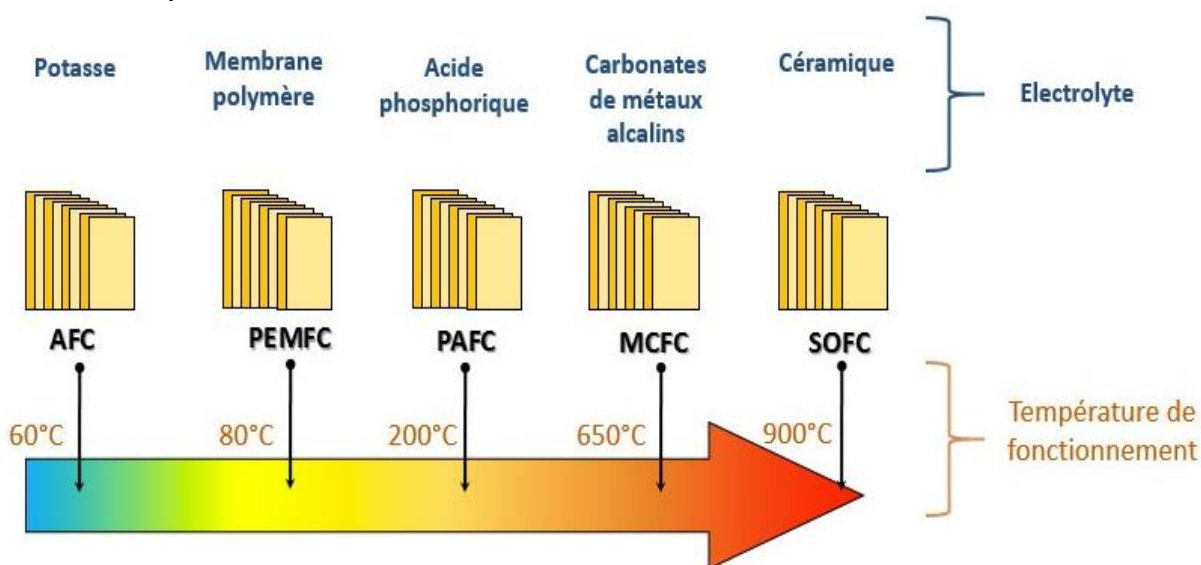
**Chapitre IV : Piles à combustible et leurs applications à l'hydrogène**

**IV.1.Introduction**

Une pile à combustible convertit de l'énergie chimique en énergie électrique, en chaleur et en eau. Le cœur de la pile est composé de trois éléments : deux électrodes (une anode oxydante et une cathode réductrice) et un électrolyte qui les sépare. L'électrolyte conduit des molécules ionisées de l'anode à la cathode tout en obligeant les électrons à passer par le circuit extérieur de la pile. L'hydrogène est le combustible principalement utilisé pour alimenter la pile. La réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène produit de l'énergie électrique, de la chaleur et de l'eau. L'hydrogène est obtenu par électrolyse de l'eau

**IV.1.1.Les principaux types de piles à combustible utilisés ou étudiés actuellement sont :**

- a. Les piles à combustible alcalines (AFC pour,alkaline electrolyte Fuel Cell) ;
- b. Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell) ;
- a) Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC pour Phosphoric Acid. Fuel Cell) ;
- b) Les piles à combustible à électrolyte polymère (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ;
- c) Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) ;
- d) Les piles à combustible à utilisation directe de méthanol (DMFC pour Direct Methanol Fuel Cell) ;
- e) Les piles à combustible à utilisation directe d'éthanol (DEFC pour Direct Ethanol Fuel Cell) ;
- f) Les piles à combustible à utilisation directe d'hydrazine (DHFC pour Direct Hydrazine Fuel Cell) ;
- g) Les piles à combustible à utilisation directe de borohydrure (DBFC pour Direct Borohydride Fuel Cell)

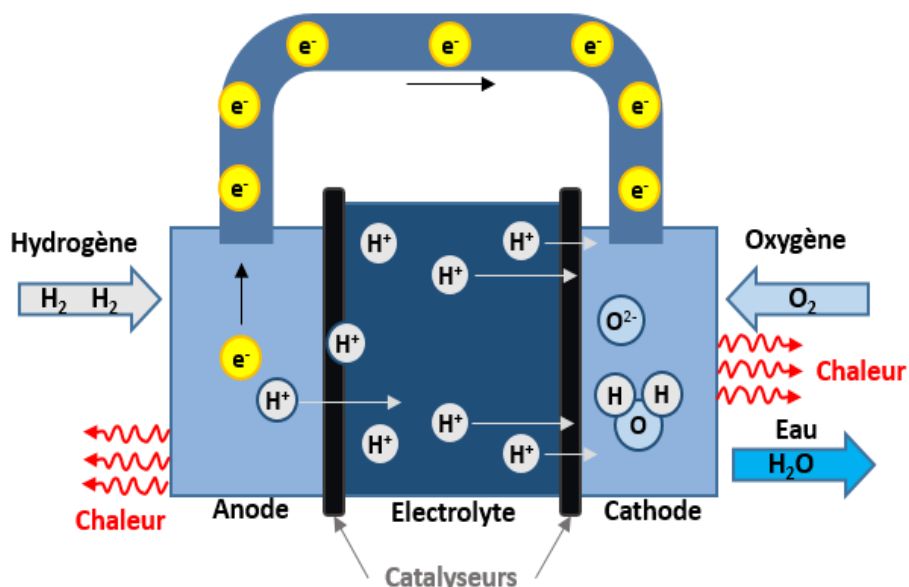


**Figure IV.1 :** Les températures de fonctionnement des piles à combustible

## Hydrogène, Electrochimie et batteries Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

### IV.1.2. Les piles à combustible peuvent être classées selon plusieurs critères :

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



**Figure IV.2:** Pile à combustible

**Tableau IV.1 :** Les principaux types de piles à combustible utilisés ou étudiés actuellement

TYPE	ELECTROLYTE	ANODE	CATHODE	TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT	DOMAINE D'UTILISATION
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell DMFC : Direct Methanol Fuel Cell	polymère (solide)	Pt (Platine)	Pt (Platine)	25°C à 90°C	Portable, transport, stationnaire
PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell	acide phosphorique (liquide)	Pt (Platine)	Pt (Platine)	180°C - 200°C	Transport, stationnaire
MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell	sels fondus (liquide)	Ni (Nickel)	Ni - LiO	650°C	Stationnaire
PCFC : Protonic Ceramic Fuel Cell	céramique (solide)	Perovskite	Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> +	400°C à 600°C	Transport, stationnaire
SOFC : Solid Oxide Fuel Cell	céramique (solide)	Ni-YSZ	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub>	600°C à 1000°C	Transport, stationnaire

## IV.2. La Pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

### IV.2.1. Histoire

Un peu d'histoire Dans les années trente en Suisse, Emil Baur et H. Preis ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le zirconium, l'yttrium, le cérium, le lanthane et le tungstène. Dans les années soixante, des chercheurs de Westinghouse réussirent enfin à faire fonctionner une cellule, utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962). C'est finalement au début des années 80 que les développements ont véritablement débuté et que les performances .Les piles SOFC, dites à « électrolyte oxyde solide », fonctionnent à haute température, de 650 à 1000°C. Ce niveau de température est nécessaire pour que l'électrolyte utilisé (habituellement de la zircone dopée à l'yttrium - YSZ) ait une conductivité ionique suffisante.

### IV.2.2. Caractéristiques générales

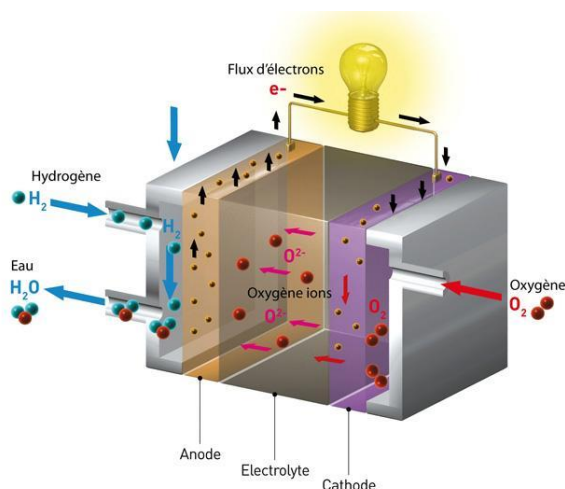
Cette caractéristique fait que la pile SOFC, qui peut, bien évidemment, être alimentée directement en hydrogène, est parfois, et de ce fait, décrite comme une pile au gaz naturel (reformeur intégré à l'anode).

Tout d'abord, il est utile de préciser la signification des divers termes associés à toute pile à combustible et qui seront utilisés par la suite :

- La cellule unitaire qui est constituée des deux électrodes emprisonnant l'électrolyte
- Le module (« stack » en anglais) qui est l'assemblage de plusieurs cellules,
- Le système qui inclut un module (ou des modules) et tous les périphériques, ou sous systèmes, qui permettent au(x) module(s) de fonctionner et de délivrer la puissance électrique

### IV.2.3. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement et les composants Il s'agit (voir figure 16) d'une oxydoréduction électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique globale suivante, connue:



**Figure IV.3 : Pile SOFC**

## **Hydrogène, Electrochimie et batteries** **Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

Les électrodes La réaction électrochimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte solide, conducteur des ions  $O^{2-}$ . Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :



Le matériau généralement utilisé à l'anode est du nickel poreux ou un mélange de nickel et d'oxyde de zirconium dopé à l'yttrium.



Les matériaux de cathode fonctionnent en conditions très oxydantes (air ou oxygène + haute température), ce qui interdit l'emploi de matériaux classiques et oblige à l'utilisation de matériaux nobles et/ou exotiques (oxydes semi-conducteurs, oxydes métalliques conducteurs), plus onéreux donc. Le matériau le plus utilisé à la cathode est une manganite de lanthane dopé au strontium

✓ **. Le catalyseur**

Ce type de pile n'a pas besoin de catalyseur précieux tel que le platine. Les plus utilisés sont :

- À l'anode : un cermet Ni-YSZ (Ni + zircone stabilisée à l'Yttrium),
- À la cathode : un composé de type  $La_xSr_{1-x}MnO_3$

### **IV.2.4. Les principaux champs d'application sont :**

#### **A. Les transports**

Les piles à combustible alimentées à l'hydrogène sont utilisées pour alimenter plusieurs prototypes de voitures électriques et de bus électriques<sup>15</sup>. Il est aussi prévu que des trains pour des lignes ferroviaires non-électrifiées

#### **B. La production d'électricité**

Aux États-Unis, le déploiement de systèmes de production électrique, que ce soit pour du secours électrique, de l'alimentation de sites ou de bâtiments, ou des chariots élévateurs électriques.

#### **C. Les avantages et inconvénients**

##### **a) Les avantages**

- ✓ Faible pollution dans l'environnement ;
- ✓ Silencieuse;
- ✓ Fiabilité et durée de vie ;
- ✓ Combinaison avec batterie.

##### **b) Les inconvénients**

- ✓ La sécurité
- ✓ Les limites du procédé ;
- ✓ Le stockage (les fuites) ;
- ✓ Le stockage (l'inflammabilité) ;
- ✓ Le stockage (le transport) ;
- ✓ Le prix de l'hydrogène.

### **IV.3. La Pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)**

#### **IV.3.1. Introduction**

La pile à combustible à membrane est un anneau très important de la chaîne de la conversion électrochimique de l'énergie. La membrane, composant de la pile, possède un rôle capital dans son fonctionnement, notamment pour le transfert des protons générés à l'anode par oxydation du combustible hydrogène vers la cathode où ils participent à la réduction de l'oxygène.

#### **IV.3.2. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC**

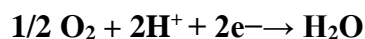
La pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) permet de convertir l'énergie chimique d'oxydation du dihydrogène en énergie électrique et thermique selon la réaction globale de synthèse de l'eau. La pile est constituée de deux électrodes, l'une alimentée en dihydrogène et l'autre en dioxygène (ou en air) qui sont séparées par une membrane échangeuse de protons (l'électrolyte).

Du côté anodique, l'hydrogène est oxydé à la surface d'un catalyseur en protons avec libération d'électrons selon la demi-équation suivante:

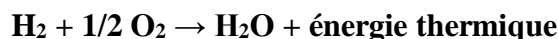


Et du côté cathodique l'oxygène est catalytiquement réduit en eau grâce à la présence d'une part des protons qui ont traversé la membrane électrolyte depuis l'anode et d'autre part des électrons qui sont transférés par le circuit extérieur

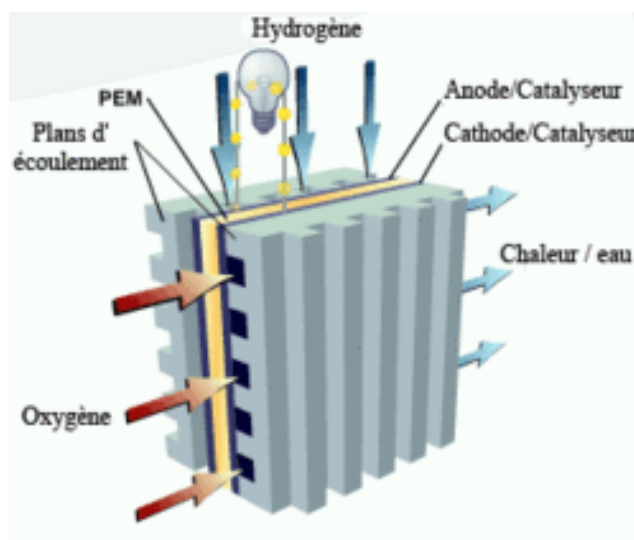
. Cette demi-réaction de réduction s'écrit :



La réaction globale de ces deux demi-réactions électrochimiques permettant la production de courant s'écrit alors :



\*L'énergie thermique dissipée est liée aux phénomènes irréversibles engendrés lors du passage d'un courant électrique.



**Figure IV.4 : Pile PEMFC**

## Hydrogène, Electrochimie et batteries

### Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

#### ✚ Les avantages

- ✓ Haut rendement : il dépend du type de pile, mais varie entre 40 et 70%. En comparaison, un moteur thermique d'automobile a un rendement qui varie entre 25 et 30% ;
- ✓ Peu bruyante;
- ✓ Compacité;
- ✓ Émissions polluantes "quasiment" nulles;
- ✓ Pas de vibration (pas de pièces tournantes).

#### ✚ Les inconvénients

- ✓ Le coût ;
- ✓ La Pollution : une pile fonctionnant uniquement à l'hydrogène ne produit en théorie aucun polluant;
- ✓ La Durée de vie ;
- ✓ Fabrication ;
- ✓ Production d'hydrogène : le problème réside (entre autres) dans la production d'hydrogène : si sa combustion est totalement non polluante.

### IV.4.Pile à combustible alcaline (AFC)

#### IV.4.1.Historique

Le premier prototype de pile à combustible alcaline a été présent en 1953 par l'ingénieur britannique (Francis-Thomas Bacon. Ce type de pile à combustible fait l'objet de réalisation dans ce domaine spatial depuis les années 1960. Les piles à combustible alcalines (ou AFC selon l'acronyme de l'appellation anglaise alkaline fuel cell) sont une des techniques de piles à combustible les plus développées. C'est aussi une technique qui fut employée lors des expéditions lunaires

#### IV.4.2.Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type(AFC)

L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. Dans les applications terrestres, l'électrolyte est mis en circulation grâce à une pompe, alors que dans les applications spéciales, l'électrolyte est immobilisé par imprégnation d'une membrane. Les électrodes sont en carbone ou en nickel poreux. Le catalyseur est de l'oxyde de nickel, de l'argent ou du platine-or à l'électrode positive et du nickel ou du platine-palladium à l'électrode négative.

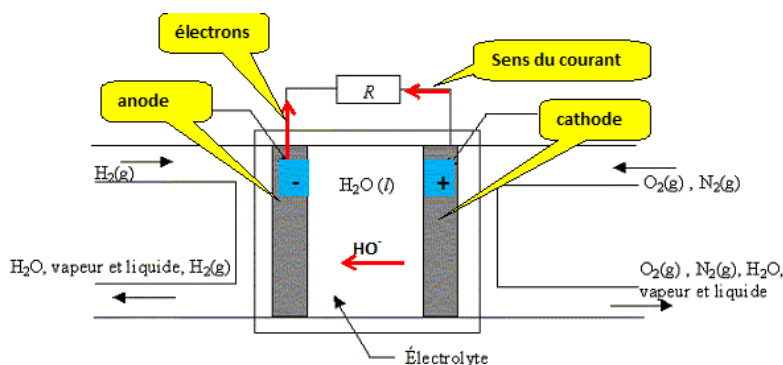


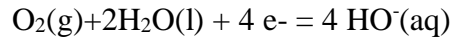
Figure IV.5 : Pile AFC

## **Hydrogène, Electrochimie et batteries**

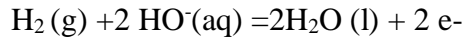
### **Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

#### **IV.4.3. Réactions électrochimiques**

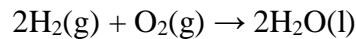
A électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction:



Les ions hydroxydes traversent l'électrolyte et à électrode négative, qui joue d'anode le dihydrogène est oxydé selon la la demi-réaction:



La réaction globale est :



Ce phénomène réduire la conductivité ionique de l'électrolyte bouche les pores à cause de la formation de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) insoluble. La conséquence est une réduction importante du rendement de la pile à combustible.

#### **IV.4.4. Propriétés**

La pile à combustible alcaline à des températures de 80°C à 150°C pour les applications terrestres et de 200°C à 250°C, la tension par élément est entre 0.7 et 1V le rendement peut atteindre 60%.

##### **Avantages**

Les piles à combustibles alcalines sont relativement un bon marché. Les attributs souhaitables de l'AFC incluent ses excellentes performances sur l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) par rapport aux autres piles à combustible candidate en raison de sa cinétique d'électrodes  $\text{O}_2$  active et de sa flexibilité pour utiliser une large gamme d'électro-catalyseurs.

##### **Inconvénients**

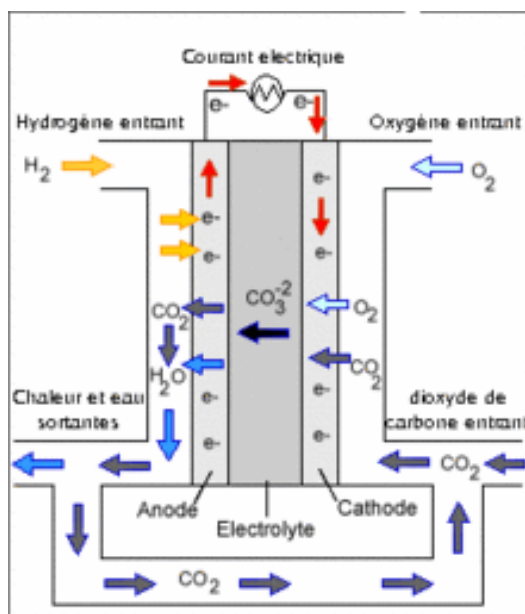
La sensibilité de l'électrolyte au  $\text{CO}_2$  nécessite l'utilisation de  $\text{H}_2$  très pur comme combustible. Par conséquent, l'utilisation d'un reformeur nécessiterait un système d'élimination du CO et du  $\text{CO}_2$  très efficace

##### **Applications**

Les piles à combustible ont d'abord été utilisées dans des applications spatiales, puis ont commencé à se développer et à se répandre davantage dans les cercles militaires, elle trouve aussi comme générateur électrique dans les sous- marins

#### IV.5.Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

L'électrolyte de cette pile à combustible est généralement une combinaison de carbonates alcalins, qui est retenue dans une matrice céramique de  $\text{LiAlO}_2$ . La pile à combustible fonctionne à 600 à 700 °C où les carbonates alcalins forment un sel fondu hautement conducteur, les ions carbonates assurant la conduction ionique. Aux températures de fonctionnement élevées des MCFC, le Ni (anode) et l'oxyde de nickel (cathode) sont adéquats pour favoriser la réaction. Les métaux nobles ne sont pas nécessaires au fonctionnement et de nombreux hydrocarbures courants peuvent être reformés en interne.



**Figure IV.6 : Pile MCFC**

##### IV.5.1.Réactions électrochimiques

À la cathode:  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \dots \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

À l'anode:  $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \dots \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

La réaction globale est :  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) (\text{cathode}) \dots \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) (\text{anode})$

##### ✚ Avantages

La température de fonctionnement relativement élevée du MCFC (650 °C) présente plusieurs avantages : aucun électro catalyseur coûteux n'est nécessaire car les électrodes en nickel fournissent une activité suffisante, et le CO et certains hydrocarbures sont des carburants pour le MCFC, car ils sont converti en hydrogène dans la pile. De plus, la chaleur perdue à haute température permet l'utilisation d'un cycle de fond.

##### ✚ Inconvénients

Le principal défi pour les développeurs de MCFC provient de l'électrolyte très corrosif et mobile, qui nécessite l'utilisation de nickel et d'acier inoxydable de haute qualité comme matériel de cellule. Les températures plus élevées favorisent les problèmes de matériaux, affectant la stabilité mécanique et la durée de vie de la pile.

##### Applications

Les MCFC sont actuellement développées pour les applications dans les centrales électriques au gaz naturel et au charbon, les applications industrielles et militaires.

## IV.6.Applications de l'hydrogène

### IV.6.1.Applications de l'hydrogène dans l'industrie

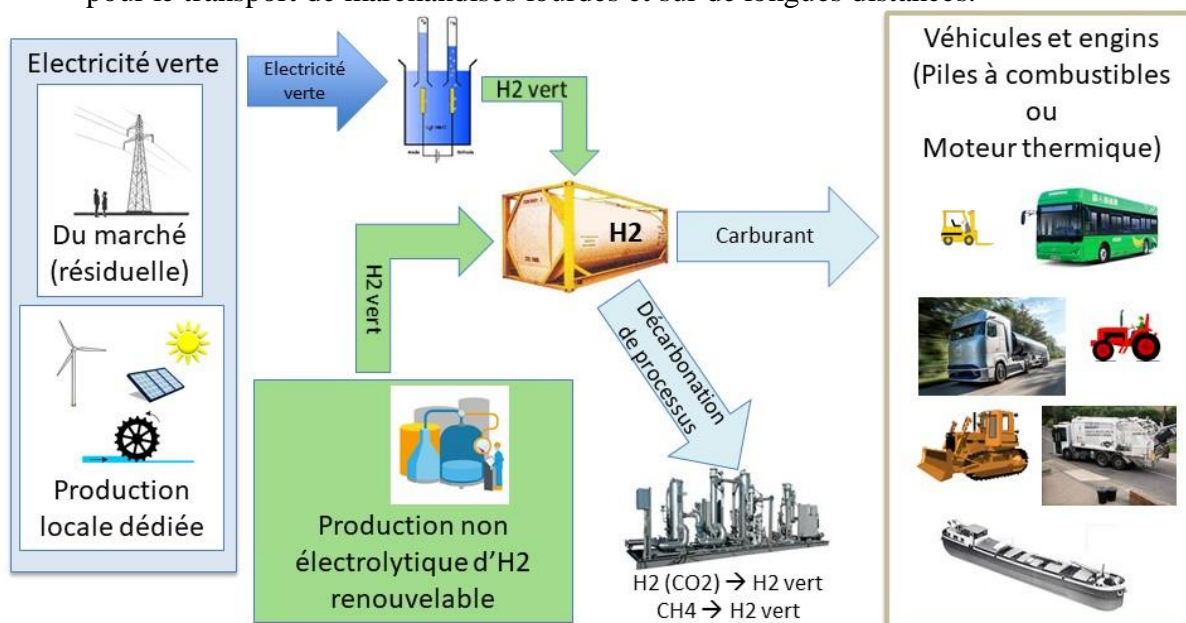
L'hydrogène peut être converti en électricité, en chaleur ou en force motrice selon l'usage final. Il a l'avantage de présenter une capacité de stockage (problématique avec l'électricité) et de pouvoir être produit sans émission de CO<sub>2</sub>. En tant que vecteur énergétique, il trouve ainsi :

- ✓ **Des applications stationnaires** : stockage d'énergie dans les bâtiments en assurant une fourniture d'électricité et de chaleur grâce à la cogénération, ce qui permettrait le développement des bâtiments à énergie positive ;
- ✓ **Des applications mobiles** : l'hydrogène peut alimenter des véhicules équipés de moteurs à combustion fonctionnant au gaz. Par ailleurs, un réservoir d'hydrogène peut-être associé à une pile combustible pour améliorer l'autonomie de véhicules électriques (électro-mobilité de 2<sup>e</sup> génération, dite 2G, la première correspondant aux véhicules électriques) ;
- ✓ **Des applications industrielles** : l'hydrogène est un composant chimique très employé dans l'industrie.

Au niveau industriel, la principale utilisation de l'hydrogène est la fabrication d'ammoniac. Cette industrie consomme actuellement environ les deux tiers de la production mondiale d'hydrogène.

Compte tenu de ses propriétés, l'hydrogène peut être un bon combustible car :

- ✓ Son utilisation à des fins énergétiques n'entraîne pas d'émissions de gaz à effet de serre (l'eau est le seul sous-produit du processus) ;
- ✓ Il peut être utilisé pour produire d'autres gaz, ainsi que des carburants liquides ;
- ✓ Les infrastructures existantes (transport et stockage du gaz) peuvent être réutilisées pour l'hydrogène ;
- ✓ Il a une densité énergétique supérieure à celle des batteries et peut donc être utilisé pour le transport de marchandises lourdes et sur de longues distances.



**Figure IV.7 : Domaines d'applications de l'hydrogène dans l'industrie**

#### **IV.6.2.Applications de l'hydrogène dans les énergies renouvelables**

Avec les piles à combustible, l'hydrogène énergie permet de stocker et de produire de l'électricité à la demande, valorisant ainsi les énergies renouvelables intermittentes.

- Stockage et transport de l'hydrogène ;
- Utilisation dans les transports ;
- Sécurité

#### **IV.6.3.Avantages de la technologie hydroélectrique**

Pour atteindre une consommation énergétique nette zéro, les entreprises devront prendre des mesures conduisant à un dé carbonisation profonde. Cela implique la mise en œuvre de technologies CCUS (captage, utilisation et stockage du carbone) et l'utilisation d'hydrogène à faible teneur en carbone. Bien que l'hydrogène soit utilisé dans les processus de raffinage industriel depuis des décennies, il a désormais de nombreuses nouvelles applications. L'hydrogène peut être créé de manière responsable par électrolyse de l'eau, il peut être converti en carburants synthétiques et utilisé dans les véhicules électriques à pile à combustible. Vous trouverez ci-dessous les avantages et les applications de l'hydroélectricité.

L'hydroélectricité :

##### L'hydroélectricité :

- ✓ Est un vecteur d'énergie ;
- ✓ Est un substitut du charbon et du gaz naturel;
- ✓ Peut être stocké à long terme et en grande quantité;
- ✓ Est utilisé dans 4 technologies principales, telles que :
  - L'électrolyse – un électrolyseur produit de l'hydrogène à partir d'une énergie renouvelable
  - La technologie cellulaire – conversion de l'énergie de l'hydrogène à des fins de chauffage et de transport, basée sur la technologie cellulaire;
  - Le transport et le stockage – par exemple, les canalisations, les stations-service;
  - La synthèse – production de méthane et d'e-carburants.

##### Transmetteurs de pression

- ✓ Dans les systèmes de refroidissement et de climatisation;
- ✓ Les compresseurs;
- ✓ L'ingénierie mécanique;
- ✓ Les véhicules commerciaux;
- ✓ Les applications pneumatiques industrielles.

##### Capteurs de température

Les capteurs de température permettent un contrôle précis de la température dans les piles à combustible et autres technologies qui fonctionnent à l'hydrogène ou utilisent l'hydrogène à des fins de traitement et de sécurité.

##### Mesure de la conductivité

Les applications possibles comprennent :

- ✓ Les produits chimiques;
- ✓ La technologie alimentaire;
- ✓ L'eau pure et hautement purifiée;
- ✓ L'industrie pharmaceutique;
- ✓ La fabrication de puces;
- ✓ Les échangeurs d'ions;
- ✓ Les usines de dessalement par osmose inverse;

## **Hydrogène, Electrochimie et batteries**

### **Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)**

#### Surveillance et sécurité

La tâche principale des limiteurs de température de sécurité est d'assurer une protection thermique adéquate des processus et, en cas de défaut, de faire passer l'installation à un mode de fonctionnement sûr

## Références Bibliographiques

- [1] Virginie Viallet, Benoit Fleutot · 2018 Les batteries tout solide monolithiques  
books.google.com › books
- [2] Laure Monconduit, Laurence Croguennec, Rémi Dedryvère · 2015 Electrodes de batteries  
Li-ion. books.google.com › book
- [3] Pellecuer, Bernard. Energies renouvelables et agriculture : perspectives et solutions  
pratiques. Mars 2007.
- [4] Pierre Mayé · 2010 Générateurs électrochimiques: Piles, accumulateurs et piles ...  
books.google.com › books
- [5] Bilal Abderezzak · 2018.Introduction aux phénomènes de transferts dans la pile à  
combustible PEMFC.books.google.dz › books
- [6] Ademe. Une énergie dans l'air du temps, les éoliennes : un guide didactique et  
pédagogique, qui répond aux questions courantes et récurrentes. Avril 2007.
- [7] Falk, Antony ; Dürschner, Christian ; Remmers, Karl-Heinz. Le photovoltaïque pour tous  
: conception et réalisation d'installations. 2006.