

La pile à combustible : un générateur d'énergie électrique durable?

[Christophe Coutanceau,](#)

"Catalysis and Non-Conventional Media" group
University of Poitiers, IC2MP, UMR CNRS n°7285

christophe.coutanceau@univ-poitiers.fr

- ➡ Avant 1839: Christian Friedrich Schönbein (1799 – 1868) décrit le principe de la pile à combustible
- ➡ 1839 - 1842 : Sir William Grove (1811-1896) réalise une Pile à Combustible



Christian Friedrich Schönbein



Sir William Grove

THE
LONDON, EDINBURGH AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.
—
[THIRD SERIES.]
—
DECEMBER 1842.

LXXII. On a Gaseous Voltaic Battery. By W. R. GROVE,
Esq., M.A., F.R.S., Professor of Experimental Philosophy
in the London Institution.

To R. Phillips, Esq., F.R.S.

MY DEAR SIR,

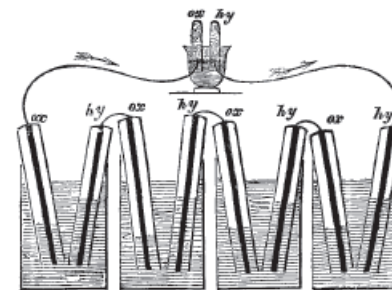
IN the Philosophical Magazine for February 1839 I have given an account of an experiment in which a galvanometer was permanently deflected when connected with two strips of platina covered by tubes containing oxygen and hydrogen. At the conclusion of my notice, I say, "I hope, by repeating this experiment in series, to effect decomposition of water by means of its composition." The next paper of mine published in the same year contains an account of a battery to which the public has since attached my name, and which led me into a different field of research.

In reading over my papers lately for a purpose alluded to in my letter of last month, I was struck with the above sentence. My impression was, that I had expressed a hope not very likely to be realized; but after a few days' consideration I saw my way more clearly, and determined to try the experiment.

As the chemical or catalytic action in the experiment detailed in that paper, could only be supposed to take place, with ordinary platina foil, at the line or water-mark where the liquid, gas and platina met, the chief difficulty was to obtain anything like a notable surface of action. To effect this my first thought was to surround the platina foil with spongy platina precipitated in the usual way by muriate of ammonia. This was suggested to me by the known action of spongy platina on mixed gas, which would by its capillary attraction expose a considerable surface of metal and liquid to the action of the
Phil. Mag. S. 3. Vol. 21. No. 140. Dec. 1842. 2 F

418 Professor Grove on a Gaseous Voltaic Battery.

gases. I still think this would be the best mode of effecting the object; but as it was very troublesome in manipulation, I determined to try the platina platinized by voltaic deposition from the chloride, as proposed for a different purpose by Mr. Smee. I therefore caused a series of fifty pairs to be constructed, the form and arrangement of which is given in the annexed figure, where *ox* denotes a tube filled with oxygen; *hy* one filled with hydrogen, and the dark line in the



axis of the tube platinized platina foil, which in the battery I constructed was about one-fourth of an inch wide. It is obvious that, by allowing the platina to touch the liquid, the latter would spread over its surface by capillary action and expose an extended superficies to the gaseous atmosphere. The battery was charged with dilute sulphuric acid, sp. gr. 1.2, and the following effects were produced:—

1st. A shock was given which could be felt by five persons joining hands, and which when taken by a single person was painful.

2nd. The needle of a galvanometer was whirled round and stood at about 60°; with one person interposed in the circuit it stood at 40°, and was slightly deflected when two were interposed.

3rd. A brilliant spark visible in broad daylight was given between charcoal points.

4th. Iodide of potassium, hydrochloric acid, and water acidulated with sulphuric acid were severally decomposed; the gas from the decomposed water was eliminated in sufficient quantity to be collected and detonated. The gases were evolved in the direction denoted in the figure, *i. e.* as the chemical theory and experience would indicate, the hydrogen travelling

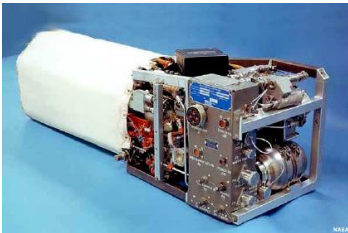
- 1875 : W. W. Jacques → PàC alcaline (charbon/air dans **KOH fondue** à 450°C) 1,5 kW et 100 mA cm⁻² à 1 V.
- 1899 : W. H. Nernst décrit la zircone (**ZrO₂**) comme conducteur d'ion oxygène O₂⁻.
- 1921 : première SOFC par Baur (fonctionnant à 1000°C)
- 1930 : F. T. Bacon → PàC H₂/O₂ en milieux **KOH aqueux** (électrodes de nickel et d'oxydes de nickel).
- 1953 : Premier prototype d'une pile "Bacon" → performances notables (qqes kW pour 1 A cm⁻² à 0,8 V).
- 1960 : NASA → Solid Polymer Fuel Cells pour les programmes APPOLO et GEMINI
- 1987 : BALLARD → PEMFCs



Missions Gemini (1962 à 1966) :
Pile de 1kW General Electric



Mission Apollo (1964) :
Pile AFC Pratt & Whitney.



PEMFC de la navette
spatiale américaine

Systèmes pour véhicules
H₂



P _{el} (kW)	68
P _{système} (bar)	1 – 4
T _{système} (°C)	70 – 85
η _{el} (%) [*]	50 (max.)

Source : XCELLSIS

Systèmes pour bus
H₂



P _{el} (kW)	205
P _{système} (bar)	2
T _{système} (°C)	70 – 80
η _{el} (%) [*]	37 – 44

Différents types de piles à combustible

Type	Electrolyte	Comb.	T _{fonct.} /°C	Applications
PEMFC	Membrane (Nafion®) H ⁺	H ₂	85	Espace, sous-marins, stationnaire, véhicule électrique, nomade
DMFC	Membrane (Nafion®) H ⁺	Méthanol	70 – 110	Véhicule électrique, sources autonomes, portables
DEFC	Membrane (Nafion®) H ⁺	Ethanol	70 – 110	sources autonomes, portables
PAFC	H ₃ PO ₄	H ₂	200	Centrales électriques, bateaux, immeubles
AFC	KOH	H ₂	80	Espace, défense, alimentation ininterrompue
SAMFC	Membranes OH ⁻	H ₂ , alcools	< 80	portables
DBFC	Membranes OH ⁻	NaBH ₄	< 80	portables

MCFC	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	H ₂ , H ₂ /CO, CH ₄	650	Centrales électriques, bateaux
SOFC	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	H ₂ , H ₂ /CO, CH ₄	850-1000	Centrales électriques, bateaux, immeubles

Différents types de piles à combustible

Type	Electrolyte	Comb.	T _{fonct.} /°C	Applications
PEMFC	Membrane (Nafion®) H ⁺	H ₂	85	Espace, sous-marins, stationnaire, véhicule électrique, nomade
DMFC	Membrane (Nafion®) H ⁺	Méthanol	70 – 110	Véhicule électrique, sources autonomes, portables
DEFC	Membrane (Nafion®) H ⁺	Ethanol	70 – 110	sources autonomes, portables
PAFC	H ₃ PO ₄	H ₂	200	Centrales électriques, bateaux, immeubles
AFC	KOH	H ₂	80	Espace, défense, alimentation ininterrompue
SAMFC	Membranes OH ⁻	H ₂ , alcools	< 80	portables
DBFC	Membranes OH ⁻	NaBH ₄	< 80	portables

MCFC	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	H ₂ , H ₂ /CO, CH ₄	650	Centrales électriques, bateaux
SOFC	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	H ₂ , H ₂ /CO, CH ₄	850-1000	Centrales électriques, bateaux, immeubles

Toyota Mirai



Pile à combustible	Nom	Toyota FC Stack
	Type	Pile à combustible à électrolyte polymère
	Densité volumique de puissance	3,1 kW/l
	Puissance maximale	155 ch (114 kW)
	Système d'humidification	Circulation interne (sans humidificateur)
Réservoir d'hydrogène à haute pression	Nombre de réservoirs	2
	Pression nominale	70 MPa (environ 700 bar)
	Densité de stockage	5,7 %
	Volume interne	122,4 litres (Réservoir 1 : 60 litres ; réservoir 2 : 62,4 litres)
Moteur	Type	Générateur électrique synchrone AC (courant alternatif)
	Puissance maximale	154 ch (113 kW)
	Couple maximal	335 Nm
Batterie	Type	Nickel-métal hydrure

Fuel Cell	Power Output (kW)	100
Electric Power Storage	Li-ion Battery Output (kW)	24
Front Mounted Induction Motor	Max. Power (ps / rpm)	136 / 5,000
	Max. Torque (kg-m / rpm)	30.6 / 1,000
	Max. Output (kW)	100
	Max. Speed (kph)	160
	Acceleration (0 - 100 kph) (sec)	12.5
Transmission	Transmission Type	Reducer
	Fuel System	Hydrogen
	Fuel Consumption (Urban / City) (kg / 100km)	0.008

Hyundai ix35FC





Mercedes Benz



Honda



Toyota



General Motors



Hyundai



Nissan



Volkswagen



Ford



Daimler

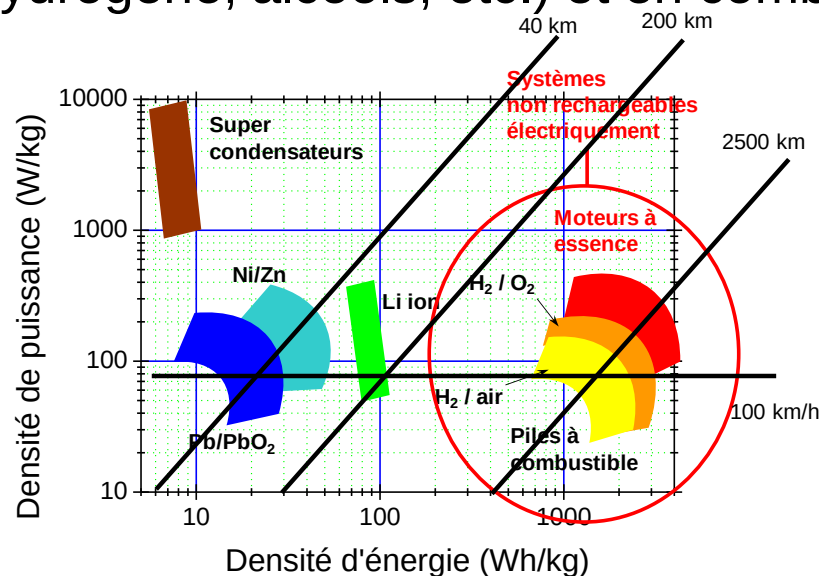
Les PAC = générateurs électrochimiques :

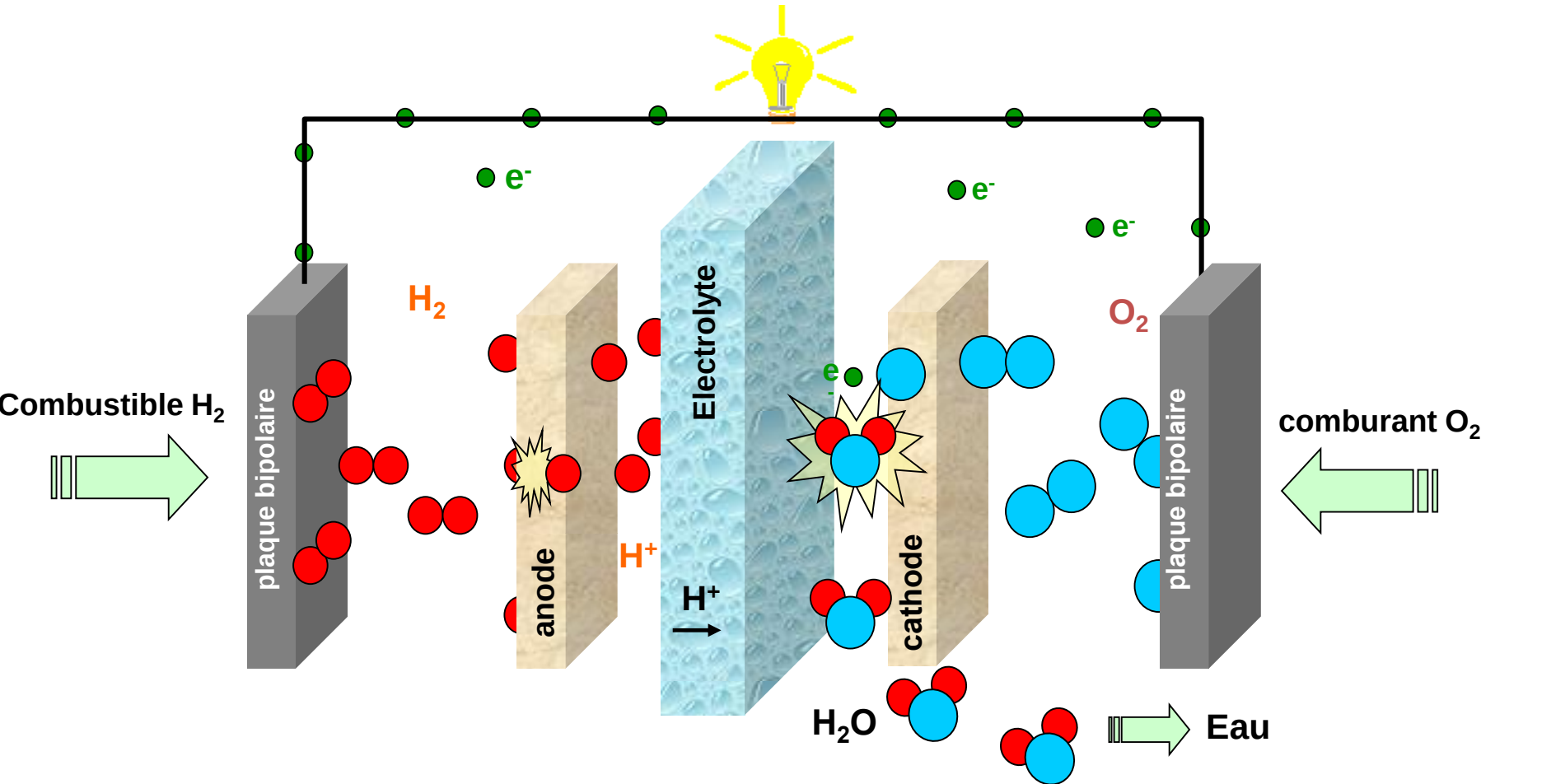
=> l'énergie chimique de composés est transformée en énergie électrique par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction.

Ce sont des piles = pas de recharge

Pas de consommation des réactifs d'électrodes contrairement aux piles alcalines classiques:

Elles fonctionnent théoriquement tant qu'elles sont alimentées en combustible (hydrogène, alcools, etc.) et en comburant (oxygène)



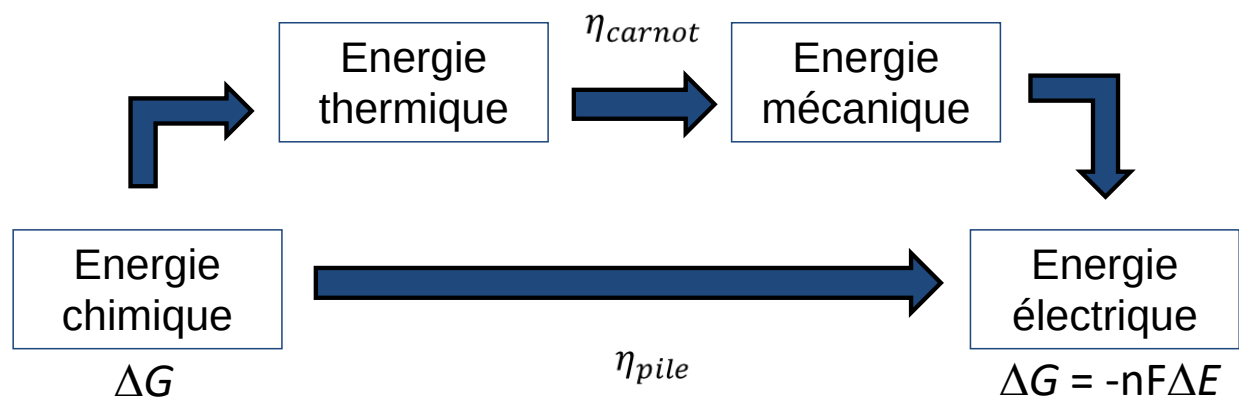


Réaction anodique
 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Réaction cathodique
 $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Réaction totale:
 $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{E}_{\text{elec}}$

+ 40-50% de l'énergie est produite sous forme de chaleur

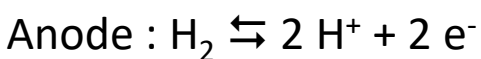


$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

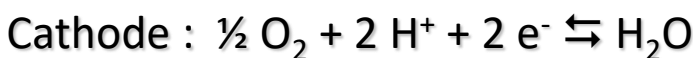
$$\eta_{pile} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

ΔG = Energie de Gibbs, n = nbre d'électrons échangés, F = constante de Faraday (96 485 C/mole)

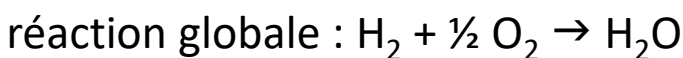
Réactions au sein d'une PEMFC



$$\Delta G^0_{H_2/H^+} = 0 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow E^0_{H^+/H_2} = 0,0 \text{ V / ESH}$$



$$\Delta G^0_{H_2O/O_2} = - 237,1 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow E^0_{H_2O/O_2} = 1,229 \text{ V / ESH}$$

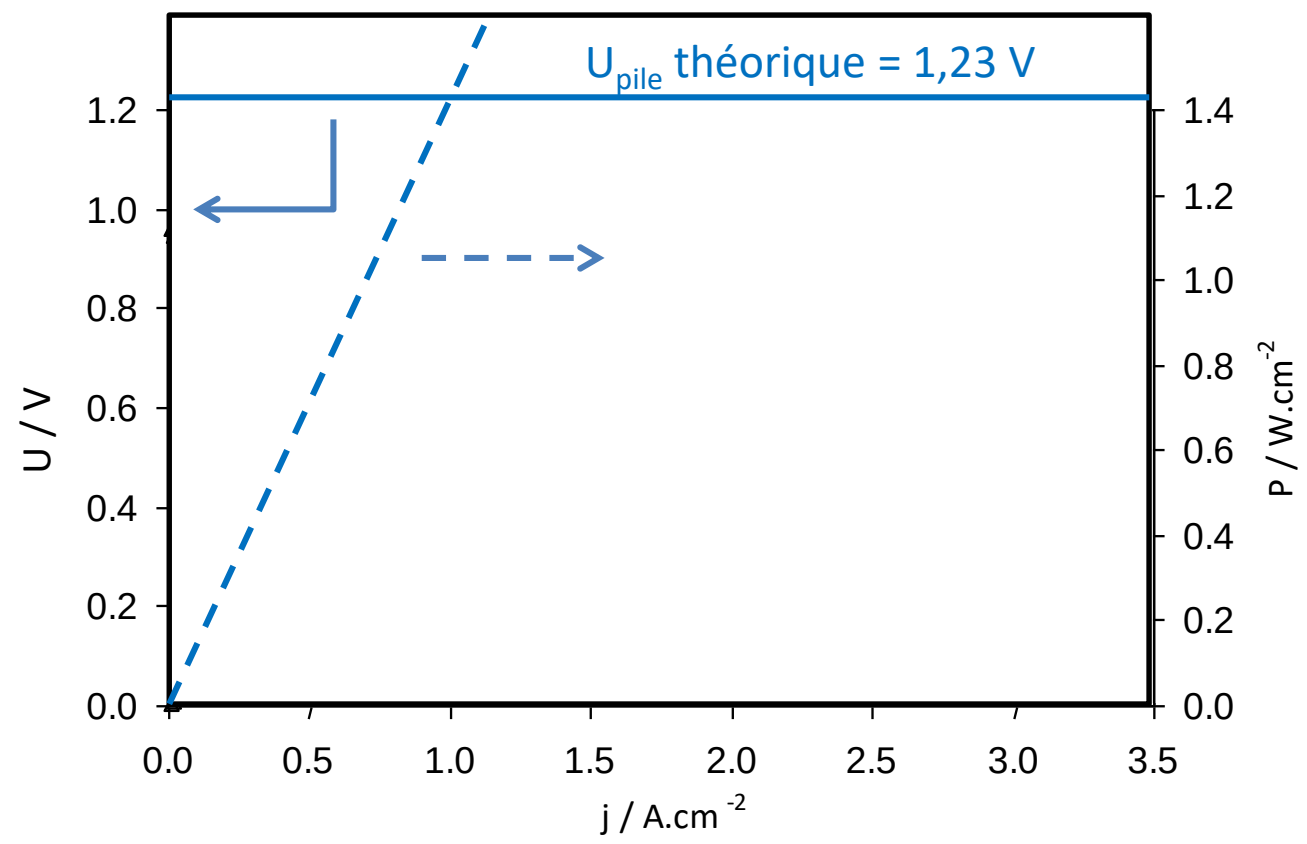


$$\Delta E^0_{pile} = E^0_{H_2O/H_2} - E^0_{H^+/H_2} = 1,229 \text{ V}$$

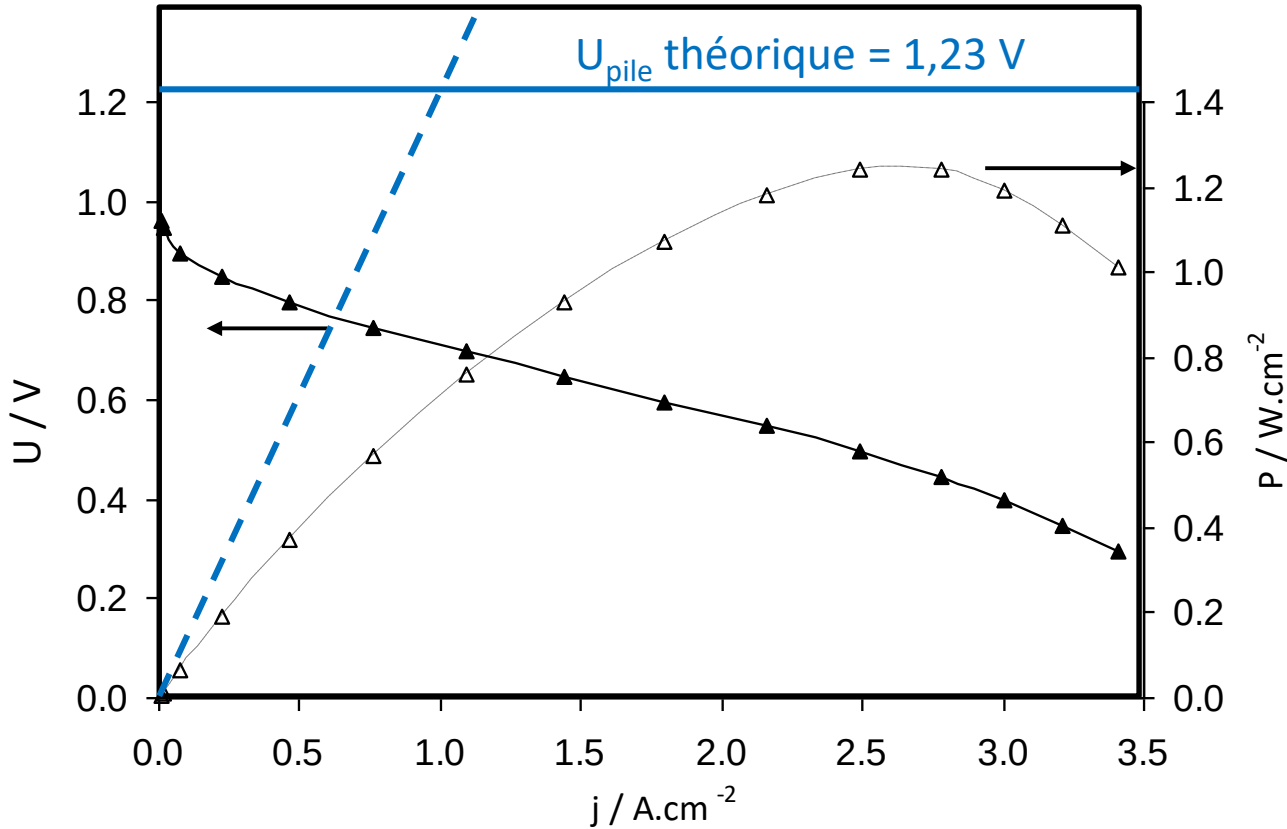
$$\Delta H_f(H_2O_{(l)}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \Delta E_{rev, idéal sup} = 1,48 \text{ V et } \eta_{rev.} = 0,83 \text{ à } 25^\circ\text{C et } 0,1 \text{ MPa}$$

(Pouvoir calorifique supérieur)

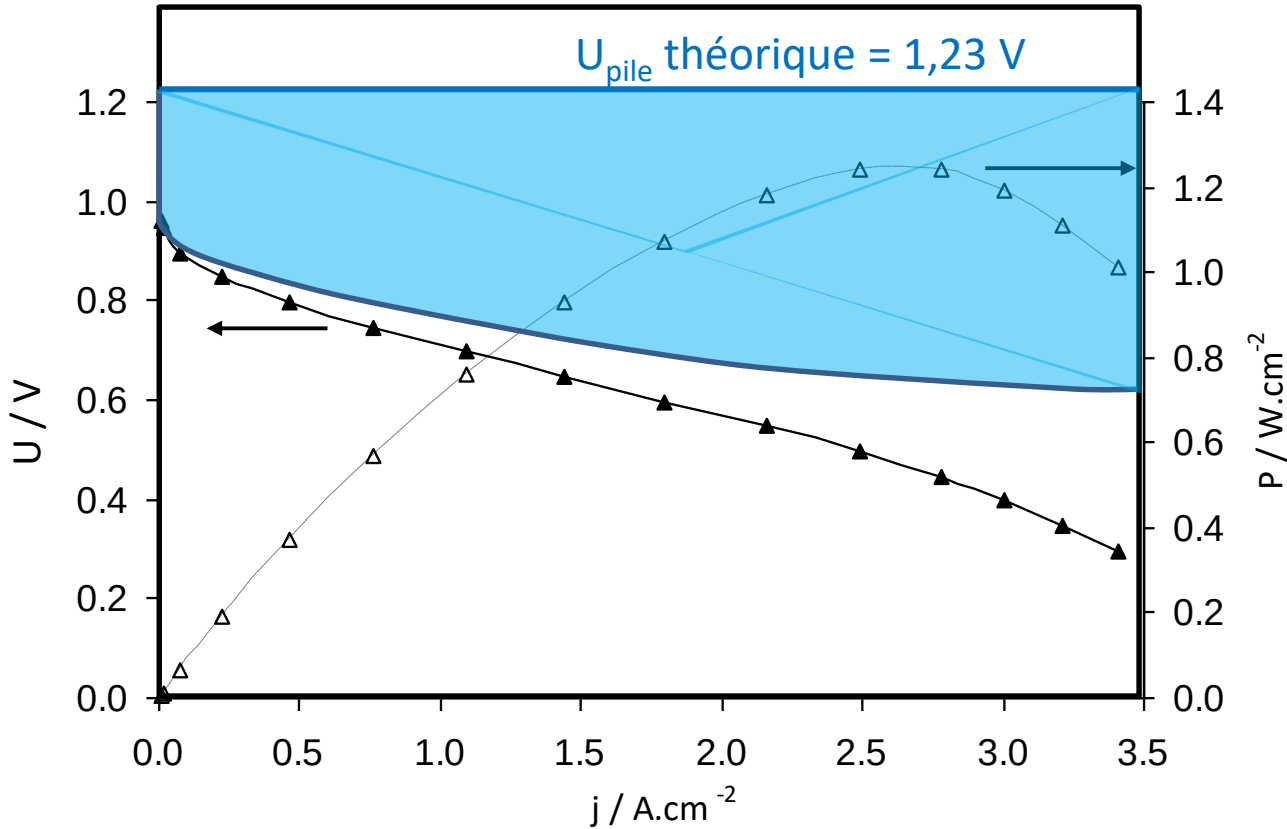
Les limitations au rendement d'une pile



Les limitations au rendement d'une pile

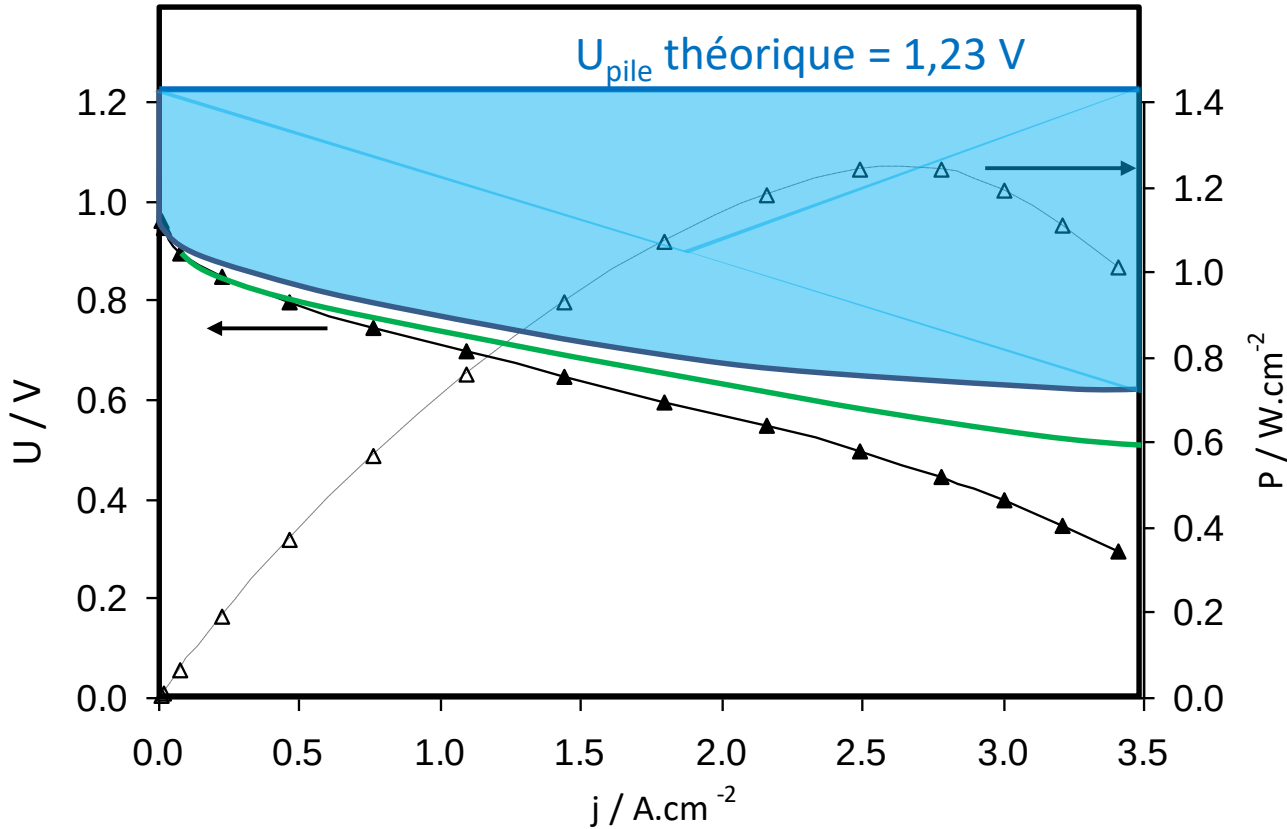


Les limitations au rendement d'une pile



Surtension d'activation cathodique

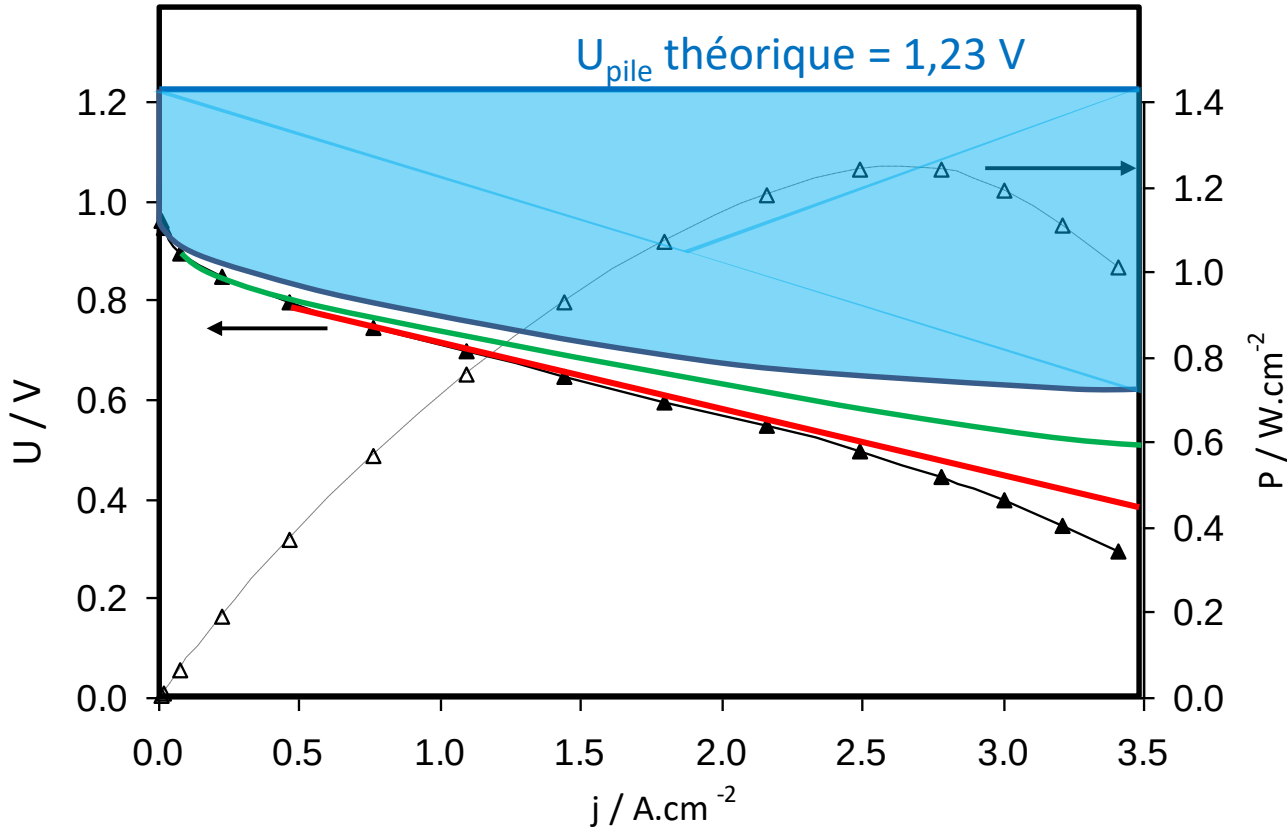
Les limitations au rendement d'une pile



Surtension d'activation cathodique

Surtension d'activation anodique

Les limitations au rendement d'une pile

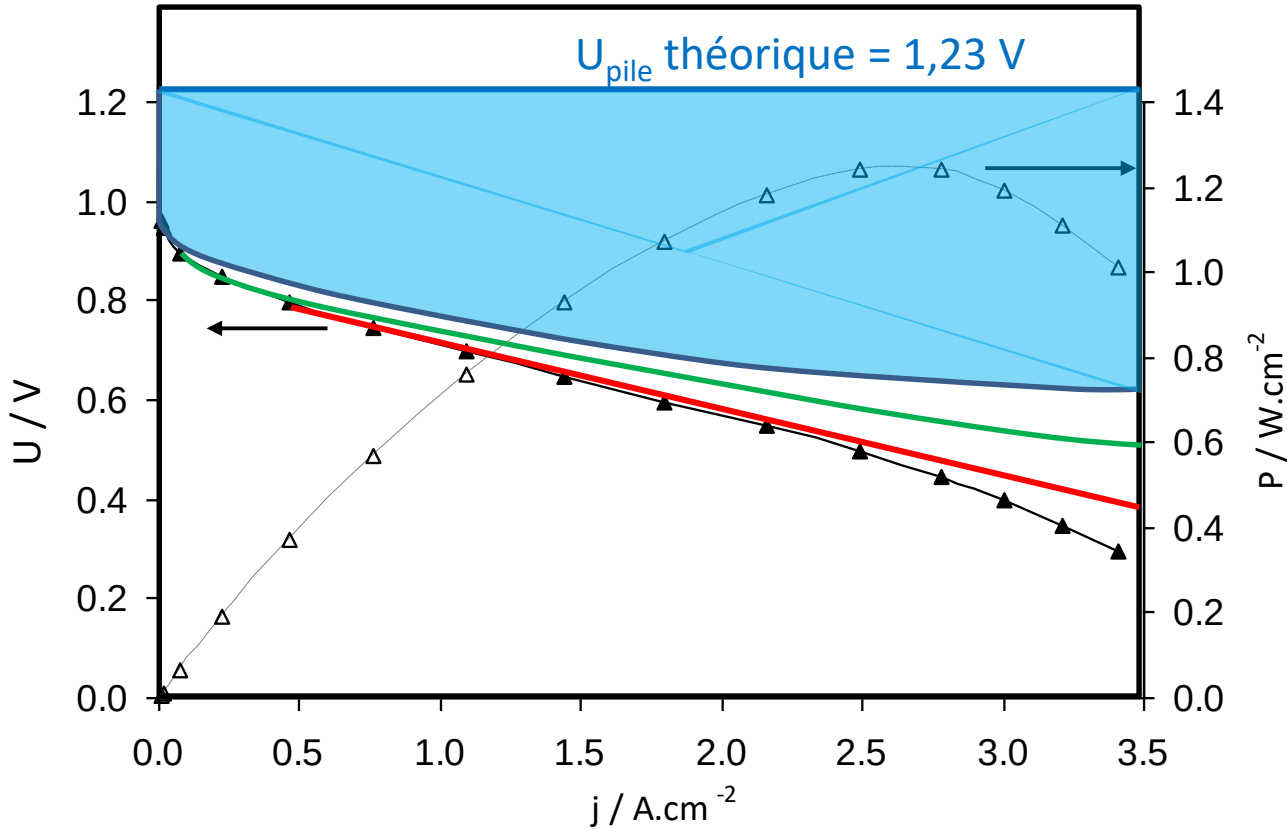


Surtension d'activation cathodique

Surtension d'activation anodique

Chute ohmique

Les limitations au rendement d'une pile



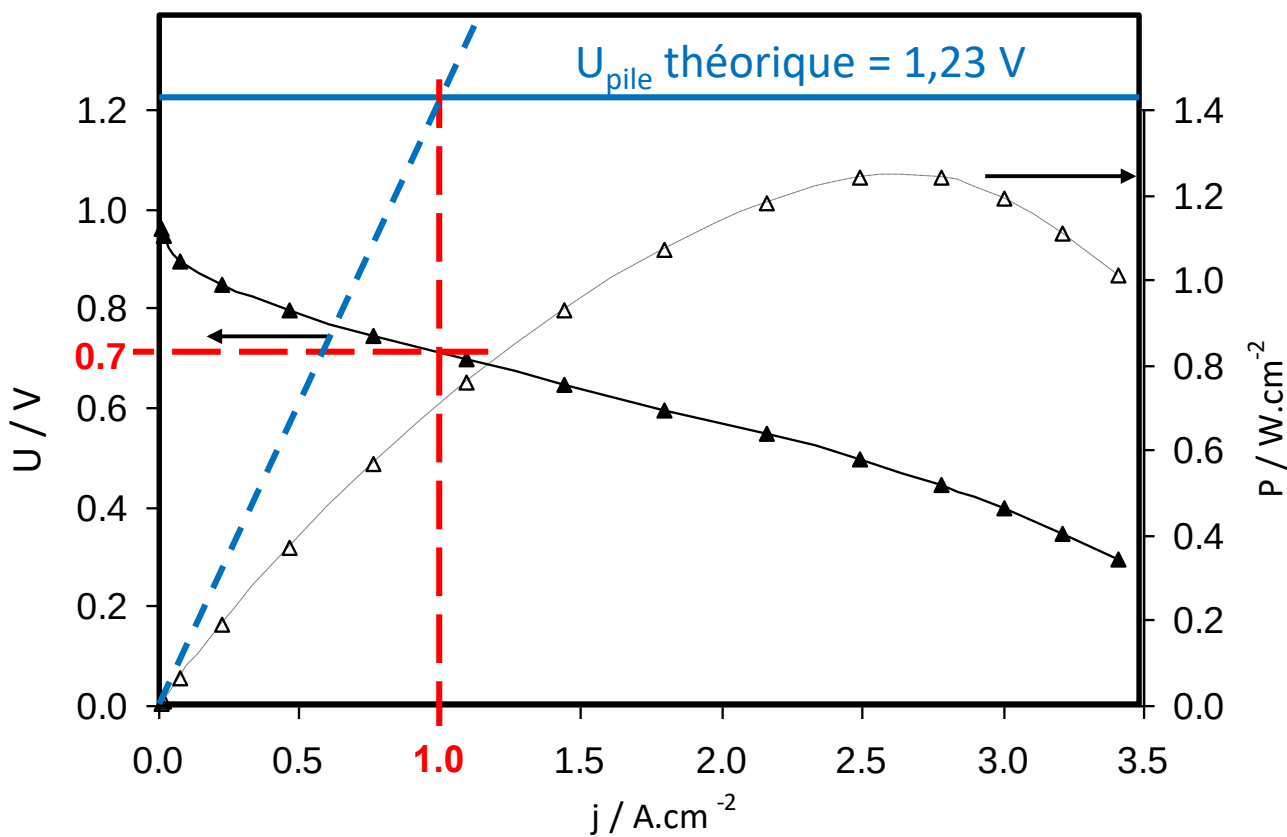
Surtension d'activation cathodique

Surtension d'activation cathodique

Chute ohmique

Transport de matière

Les limitations au rendement d'une pile



$$\varepsilon^{\text{pile}} = \frac{nFU_{\text{pile}}}{-\Delta_r H} = 47\%$$

Les limitations au rendement d'une pile

$$\varepsilon^{\text{pile}} = \varepsilon_{\text{rev.}} \times \varepsilon_{\text{E}} \times \varepsilon_{\text{F}} = \frac{nF\Delta E_{\text{eq}}}{-\Delta_r H} \times \frac{\Delta E(j)}{\Delta E_{\text{eq}}} \times \frac{n_{\text{exp}}}{n} = \frac{n_{\text{exp}}\Delta E(j)}{-\Delta_r H}$$

Les limitations au rendement d'une pile

$$\varepsilon^{\text{pile}} = \varepsilon_{\text{rev.}} \times \varepsilon_E \times \varepsilon_F = \frac{nF\Delta E_{\text{eq}}}{-\Delta_r H} \times \frac{\Delta E(j)}{\Delta E_{\text{eq}}} \times \frac{n_{\text{exp}}}{n} = \frac{n_{\text{exp}}\Delta E(j)}{-\Delta_r H}$$

Fixé par la
thermodynamique

$$nF\Delta E_{\text{eq}} = -\Delta_r G$$

Dans les conditions standards
(25 °C, 0.1 MPa)

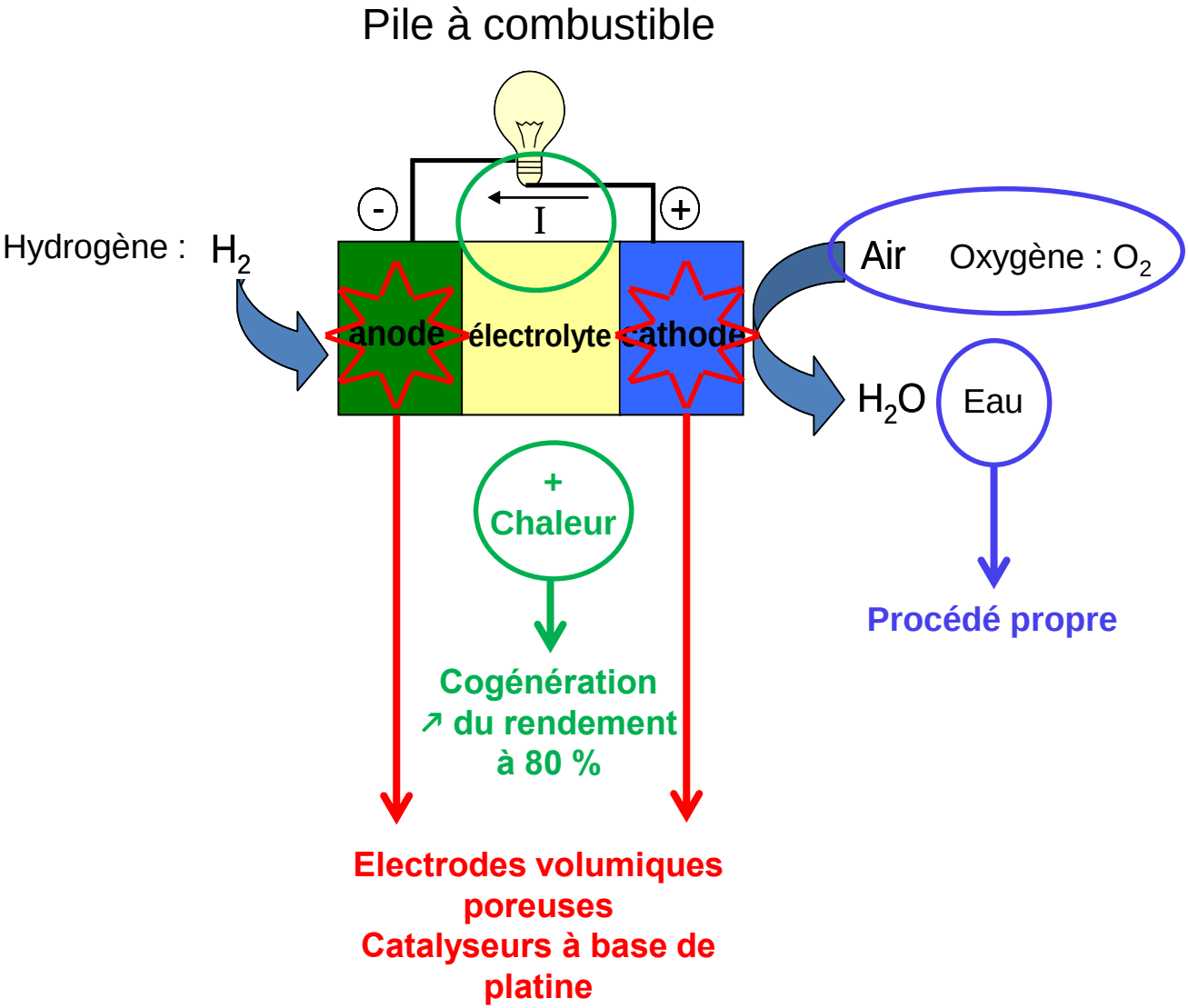
$$\varepsilon_{\text{rev.}} = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0} = \frac{-237}{-286} = 0.83$$

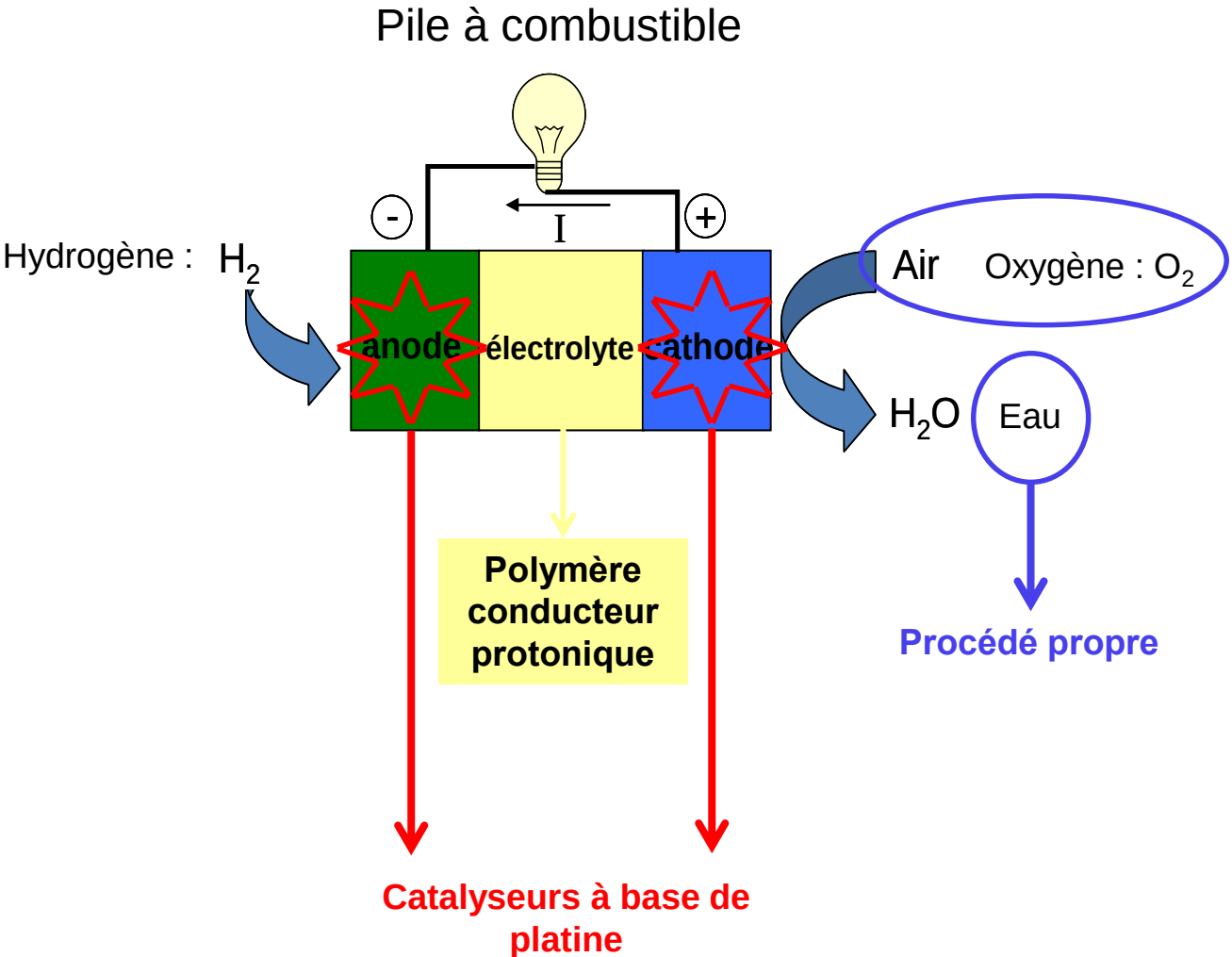
= 1 avec H₂

$$\varepsilon_E = \frac{0.7}{1.23} = 0.57$$

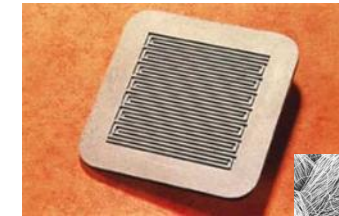
with $\Delta E(j) = \Delta E_{\text{eq}} - (|\eta_a(j)| + |\eta_c(j)| + R_{\text{el}}j)$

$$\varepsilon_{\text{cell}} = 0.83 \times 0.57 = 0.47$$

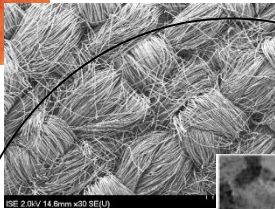




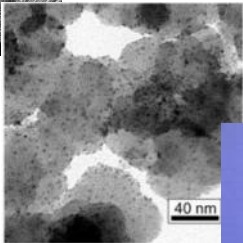
De quoi est composé une pile



Plaque bipolaire
(graphite ou metal)

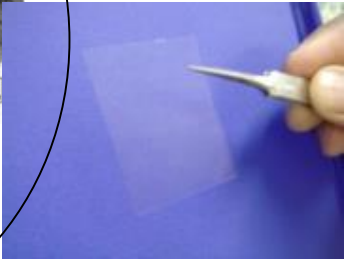


Tissu de
carbone

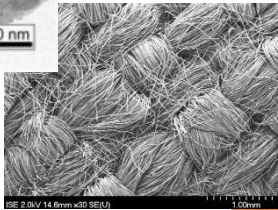
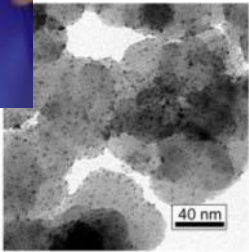


Couche de diffusion des gaz

Couche active



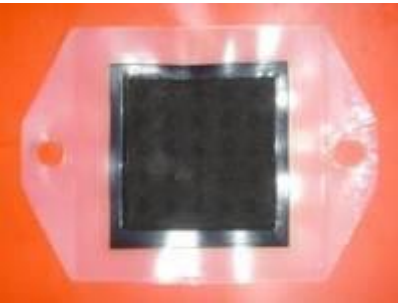
Membrane electrolyte
polymère



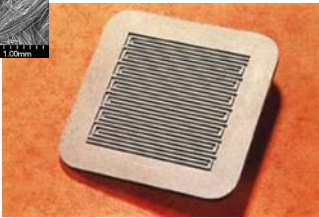
Pressage de
plusieurs cellules



Stack
“Empilement”



Coeur de pile =
Assemblage Membrane Electrodes (AME)



De quoi est composé un coeur de pile

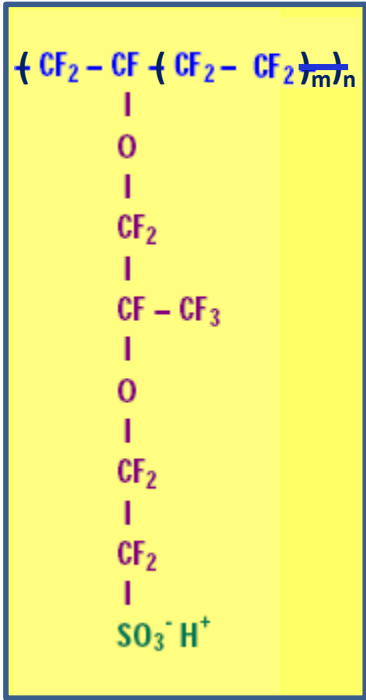
Membranes perfluorées comportant des groupements « acide sulfonique » (Nafion, Aciplex, Flemion, Aquivion et les membranes Dow)



Membrane electrolyte polymère

Nafion® (Du Pont)

- Propriétés intéressantes:
 - Capacité d'échange ionique
 - Conduction protonique
 - Résistance électronique
 - Robustesses mécanique, thermomécanique et chimique
 - Possibilité d'obtenir l'ionomère en milieux alcooliques aqueux
 - Etc.

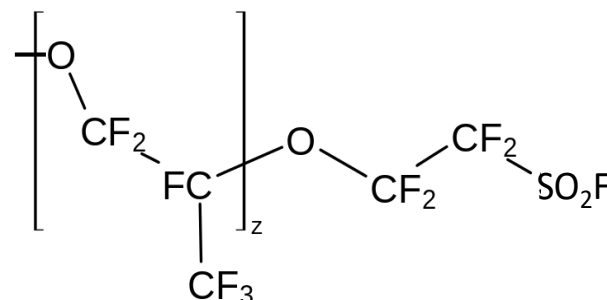
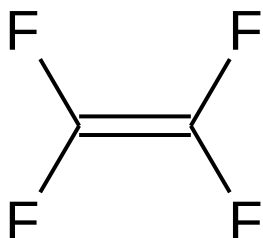


- Chimie complexe, dangereuse et polluante (chimie du fluor)
- Problème du recyclage
- Matériaux coûteux (600-700 €/m²)
- ≠ Chimie durable
- T de fonctionnement limitée (< 100°C)

De quoi est composé un coeur de pile

Synthèse du Nafion

copolymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE) et d'un dérivé du perfluoro(alkylvinyléther) fluorure de sulfonyle



Gaz inodore, sans saveur et incolore

Toxique et cancérigène.

Hautement inflammable.

Implosif en contact avec l'air

Synthétisé à partir de chlofoforme et HF

Pyrolyse des composés oxydes ou
acides carboxyliques correspondants
pour obtenir la structure oléfine

Traitement à chaud par NaOH(aq) pour convertir les -SO₂F en sulfonate (-SO₃⁻Na⁺).

Supension du polymère par chauffage en milieu aqueux à 250 °C dans un autoclave.

Coulage pour fabriquer des membranes ou des films minces

⇒ **Procédé de production extrêmement difficile, dangereux, polluant, etc.**

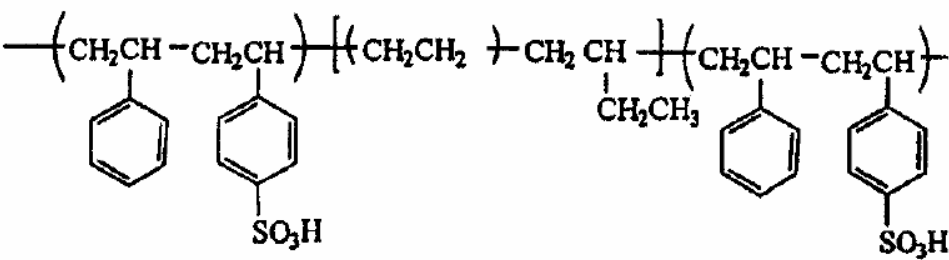
⇒ **Donc matériaux très chers**

De quoi est composé un coeur de pile

Remplacement par un squelette carboné aromatique

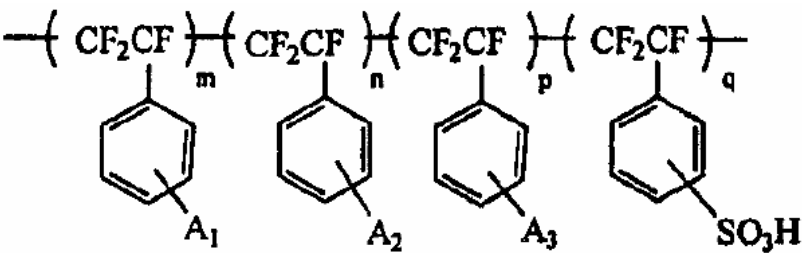


Membrane electrolyte polymère



Structure du polymère DAIS-Analytic Triblock PEM73

Stabilité < membranes perfluorées => utilisation à T < 60°C pour des applications portables



Structure de la membrane Ballard Advanced Materials Corp's BAM3G
Stabilité: plus de 100 000 heures; conductivité protonique ≈ 0.08 S cm⁻¹

De quoi est composé un coeur de pile

La couche active

S. Holdcroft, Catalysis research for polymer electrolyte fuel cell (CARPE-FC), GDR HySPàC, Poitiers 2014.

R. Sellin, C. Grolleau, S. Arrii-Clacens, S. Pronier, J. M. Clacens, C. Coutanceau, J. -M. Léger, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 21735-21744

La taille des particules

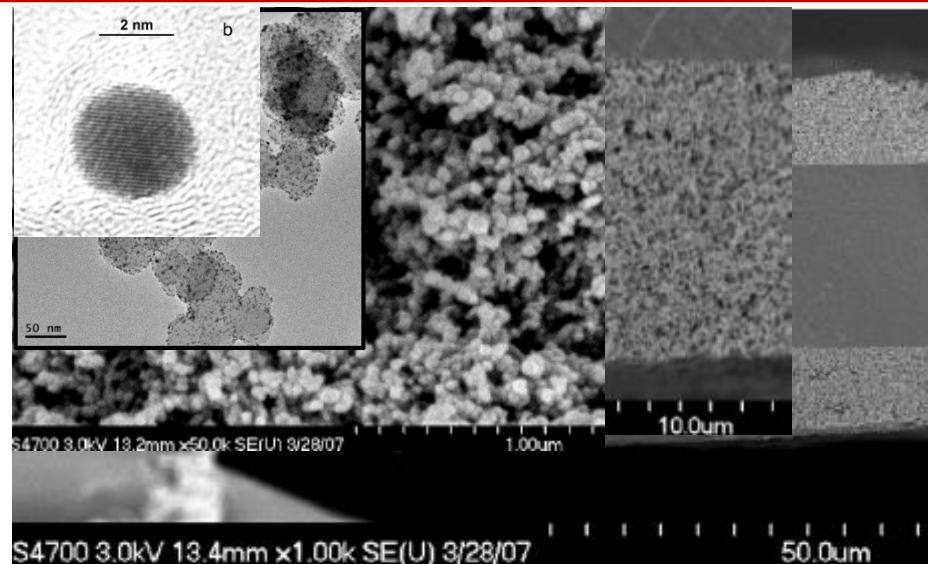
- Electrocatalyse implique des reactions de surface
- Catalyseurs basés sur des métaux nobles (métaux du groupe du platine)

=> diminution de la charge en métal

=> Augmentation de la surface active

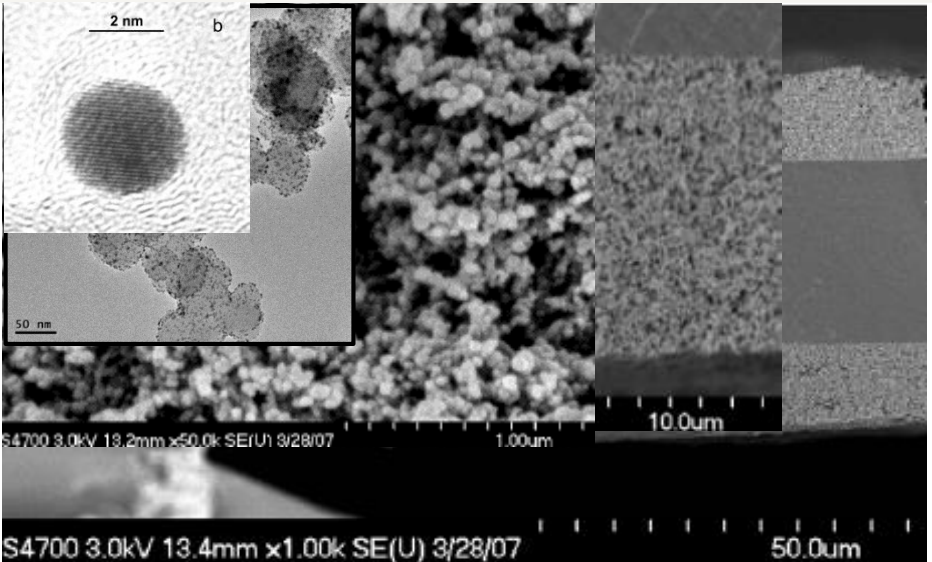
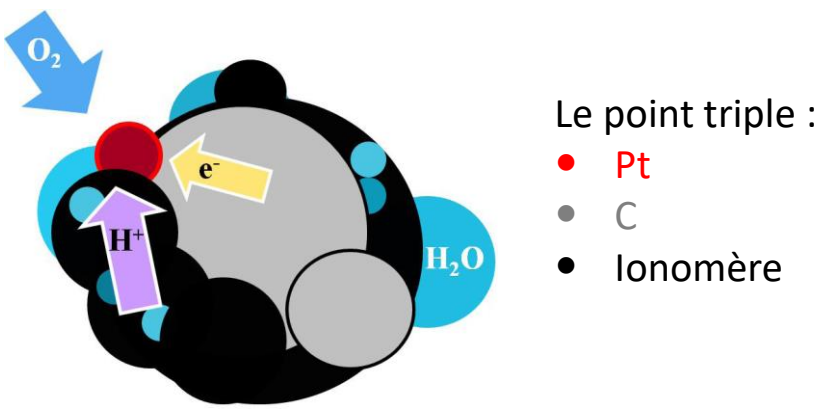
$$S_{\text{sphere}} = 4\pi r^2 \quad V_{\text{sphere}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \Rightarrow \frac{S_{\text{sphere}}}{V_{\text{sphere}}} = \frac{3}{r}$$

=> plus le diameter des nanoparticules est petit, plus la surface est grande



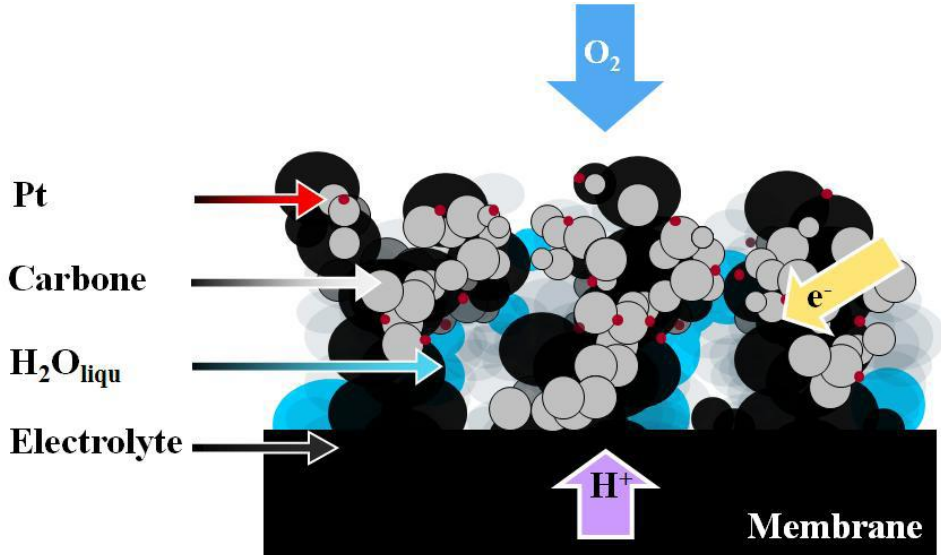
De quoi est composé un coeur de pile

La couche active



S. Holdcroft, Catalysis research for polymer electrolyte fuel cell (CARPE-FC), GDR HySPaC, Poitiers 2014.

R. Sellin, C. Grolleau, S. Arrii-Clacens, S. Pronier, J. M. Clacens, C. Coutanceau, J. -M. Léger, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 21735-21744

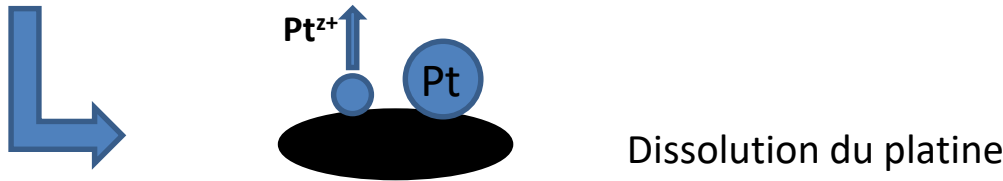
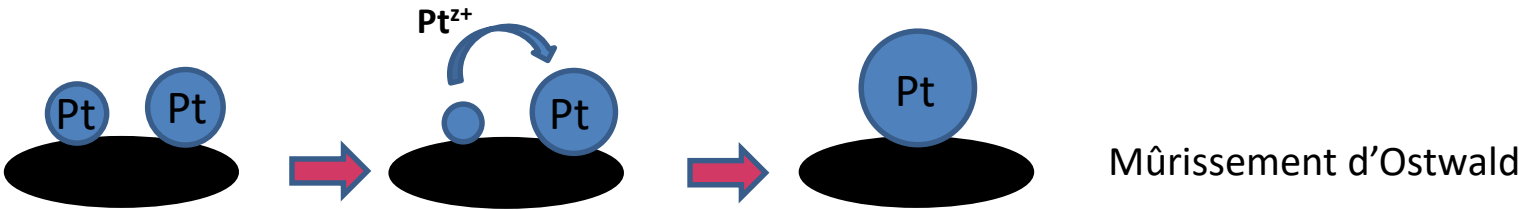
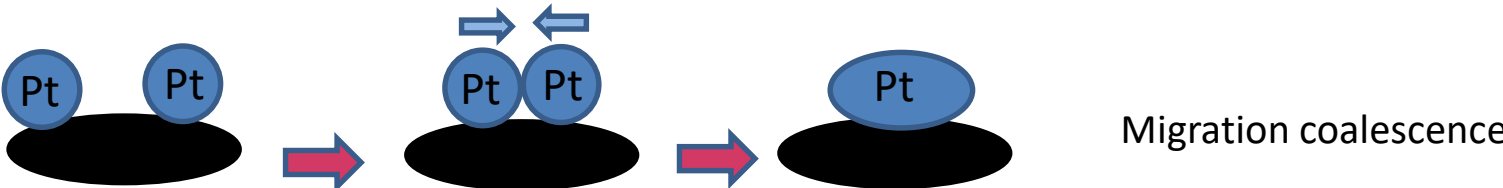
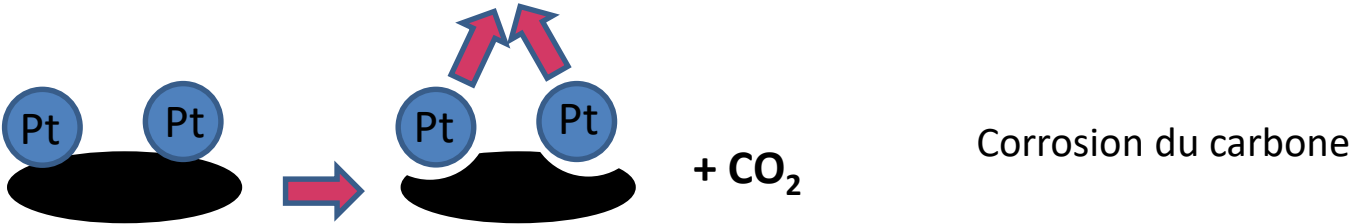


M. Zeidan, Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration, Thèse de l'Université de Toulouse, 2011.

- Contient un ionomère perfluoré de type Nafion® => voir avant
- Contient des catalyseurs à base de Pt => métal noble, rare, cher et stratégique
- Contient un support de carbone (noir d'acétylène) => ressources fossiles
- Pb de corrosion du Pt, du carbone et du ionomère

De quoi est composé un coeur de pile

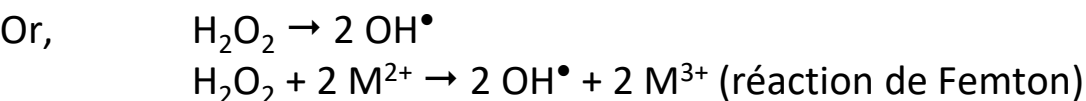
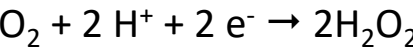
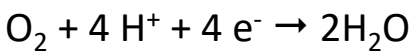
La couche active (degradation)



De quoi est composé un coeur de pile

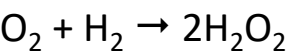
La couche active (degradation)

Cathode

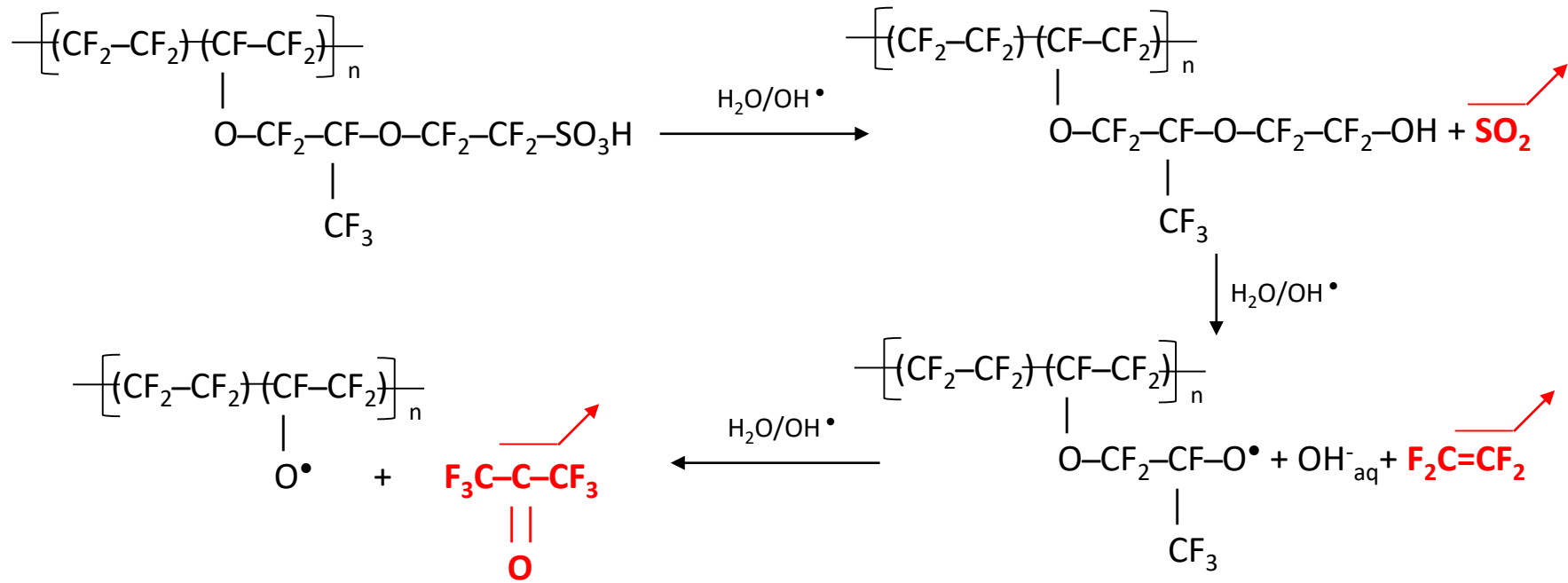
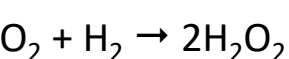


Et les radicaux $\text{OH}^\bullet$ attaquent la membrane électrolytique (Nafion)

Membrane (cross over)

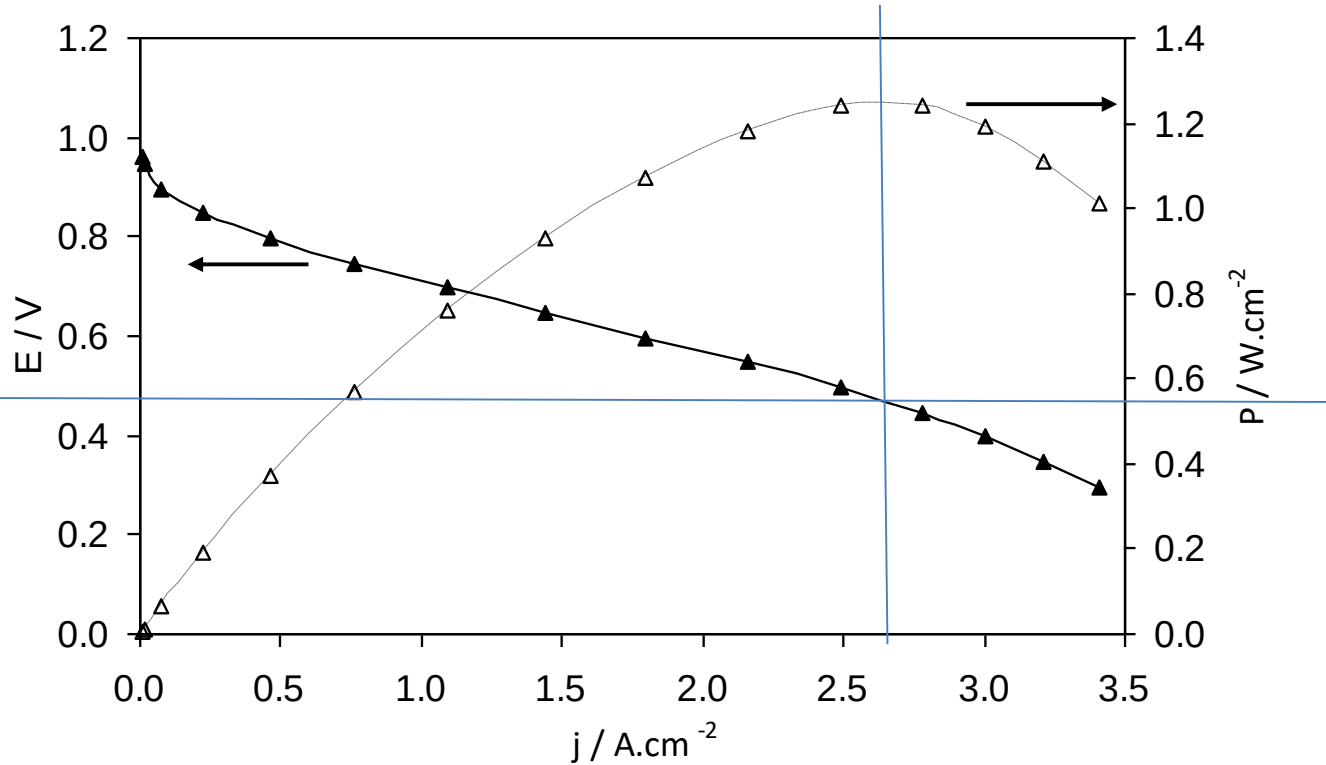


Anode (starvation)



De quoi est composé un coeur de pile

Le coût



$U = 0,46 \text{ V}, j = 2,7 \text{ A cm}^{-2}, P \approx 1,25 \text{ W cm}^{-2}$

$Pt : 0.3 \text{ mg cm}^{-2} / \text{électrode} \Rightarrow 2,1 \text{ kW}_e \text{ g}_{Pt}^{-1}$

De quoi est composé un coeur de pile

Catalyseurs à base de Pt

=> un véhicule léger nécessitant 100 kW (Mirai, Hyundai):

- Platine: $100/2,1 \approx 48$ g, soit $48 \times 25 \text{ €} \approx \mathbf{1200 \text{ €}}$

- Membrane: $(100000/1,25)/10000 = 8 \text{ m}^2$
minimum

$8 \times 600 \text{ €} = \mathbf{4800 \text{ €}}$

=> coût total du coeur de pile ~ 6000 €

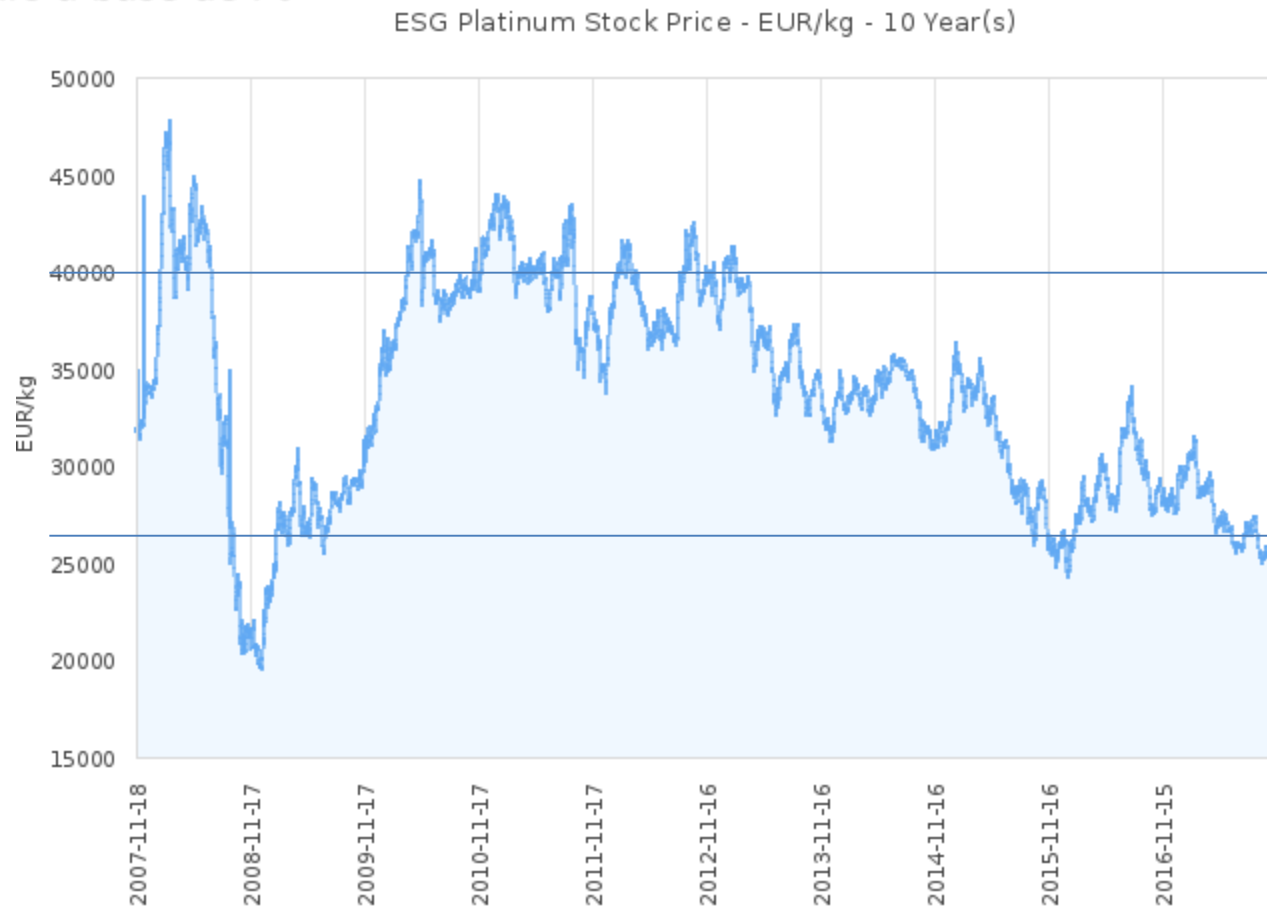
Objectifs CE/DOE:

- 40 \$ / kW pour le système complet (3420 €),
- dont ~ 10 \$ par kW pour l'AME,
- soit 5 \$ par kW pour les catalyseurs (500 \$ / 430 € pour 100 kW)

Réduction d'au moins un facteur 3 !!! ←

De quoi est composé un coeur de pile

Catalyseurs à base de Pt



Evolution du cours du platine dans le temps

Actuellement, de l'ordre de 25 € par gramme

De quoi est composé un coeur de pile

Catalyseurs à base de Pt

Parc français = 35 – 40 millions de véhicules

48 grammes Pt / véhicule

=> $48 \times 40\,000\,000 = 1\,920$ tonnes de Pt !!!!!

Parc mondial > 1,2 milliards de véhicules

Pour des applications mobiles, la charge totale de platine visée située entre 0,15 et 0,4 mg.cm⁻²

J. Spendelow, J. Marcinkoski, DOE Fuel Cell Technologies Office Record 14012: Fuel Cell System Cost – 2013, (2014) pp. 1-8.

Les charges en platine d'AME commercialisées sont plus élevées (entre 0,6 et 2 mg.cm⁻²)

M. K. Debe, Electrocatalytic approaches and challenges for automotive fuel cells, Nature 486 (2012) 43-51.

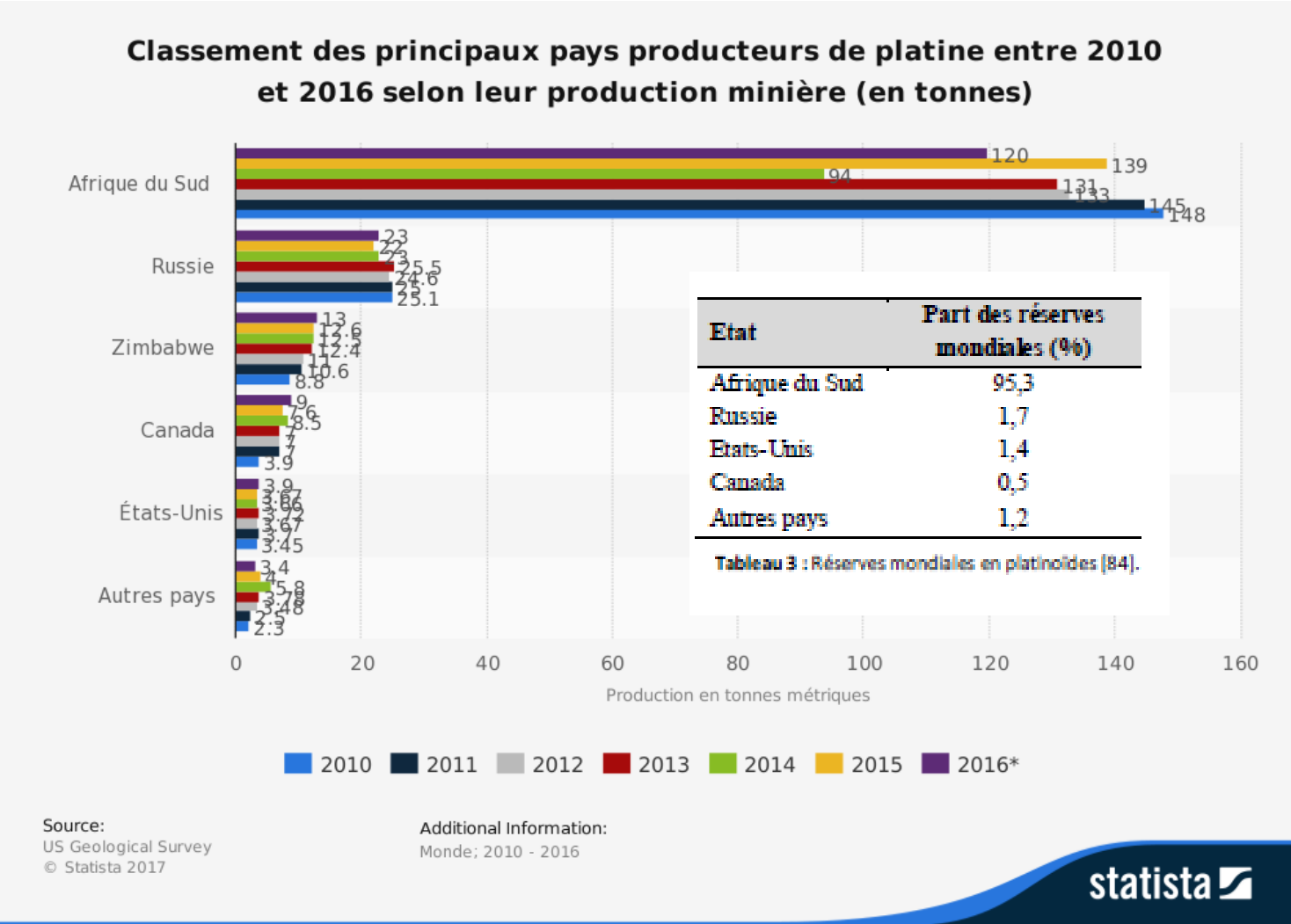
<http://fuelcellstores.com/membrane-electrode-assemblies>

<http://fuelcellstores.com/fuel-cell-components>

Les constructeurs automobiles ne communiquent pas sur cet aspect, mais il semble qu'ils utilisent des noirs de Pt₃Co (micrométriques) à plusieurs (dizaines) mg.cm⁻².

De quoi est composé un coeur de pile

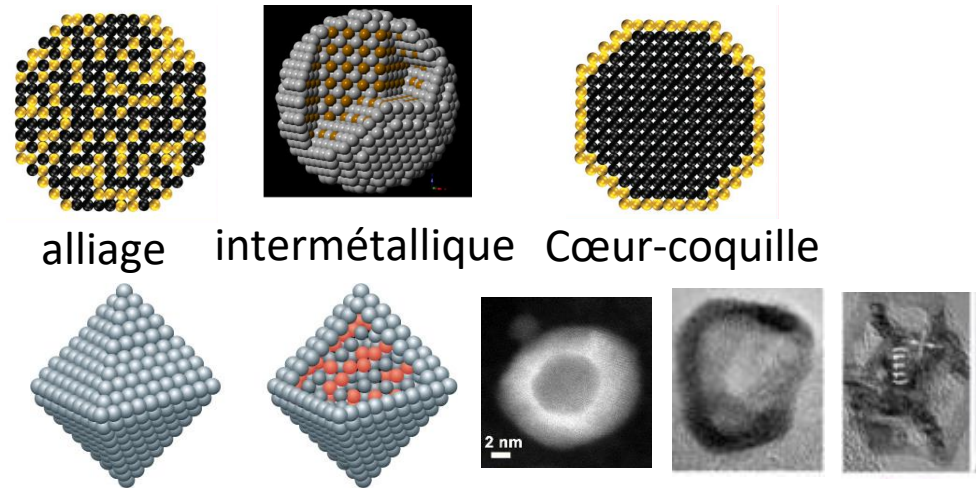
Catalyseurs à base de Pt



Extraction par an : 200 – 220 tonnes

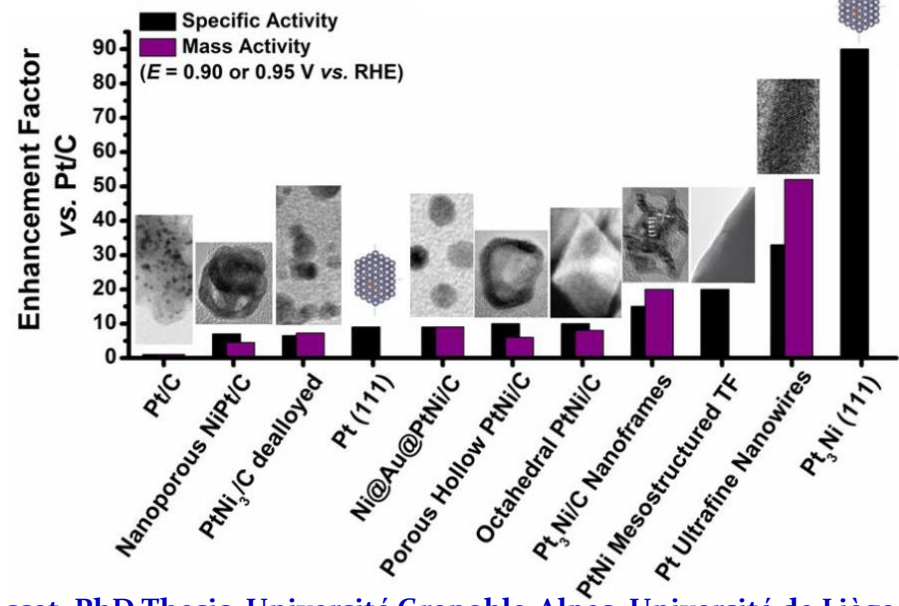
De quoi est composé un coeur de pile

Catalyseurs plurimétalliques à base de Pt

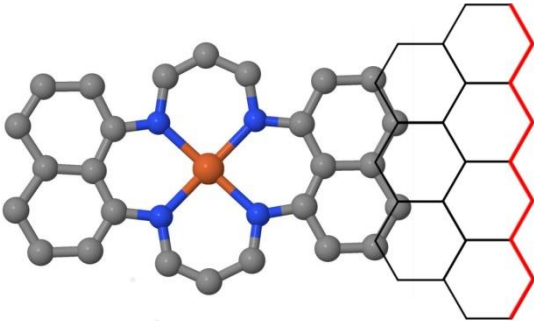


Nanoparticules à forme

Particules creuses



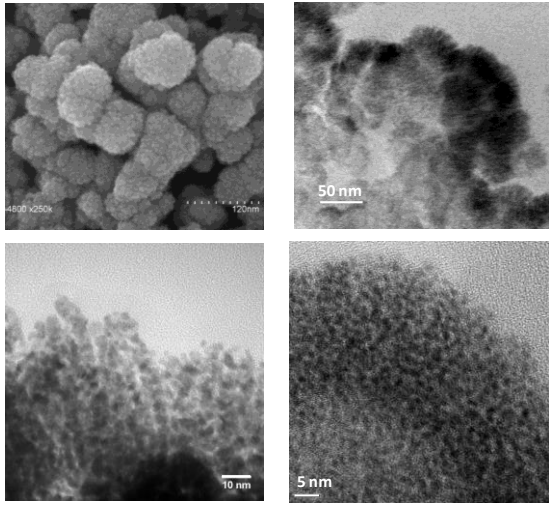
Catalyseurs non-nobles



Site porphyrinique d'un cluster modèle
 $C_{12}N_4Fe$

F. Jaouen, V. Goellner, V. Armel, M. Sougrati, L. Stievano, D. Jones, A. Zitolo, E. Fonda, GDR HySPaC, Poitiers, 2014

Copulvérisation plasma de Pt et C



P. Brault, A. Caillard, S. Baranton, M. Mougenot, S. Cuynet, C. Coutanceau, ChemSusChem 6 (2013) 1168-1171.

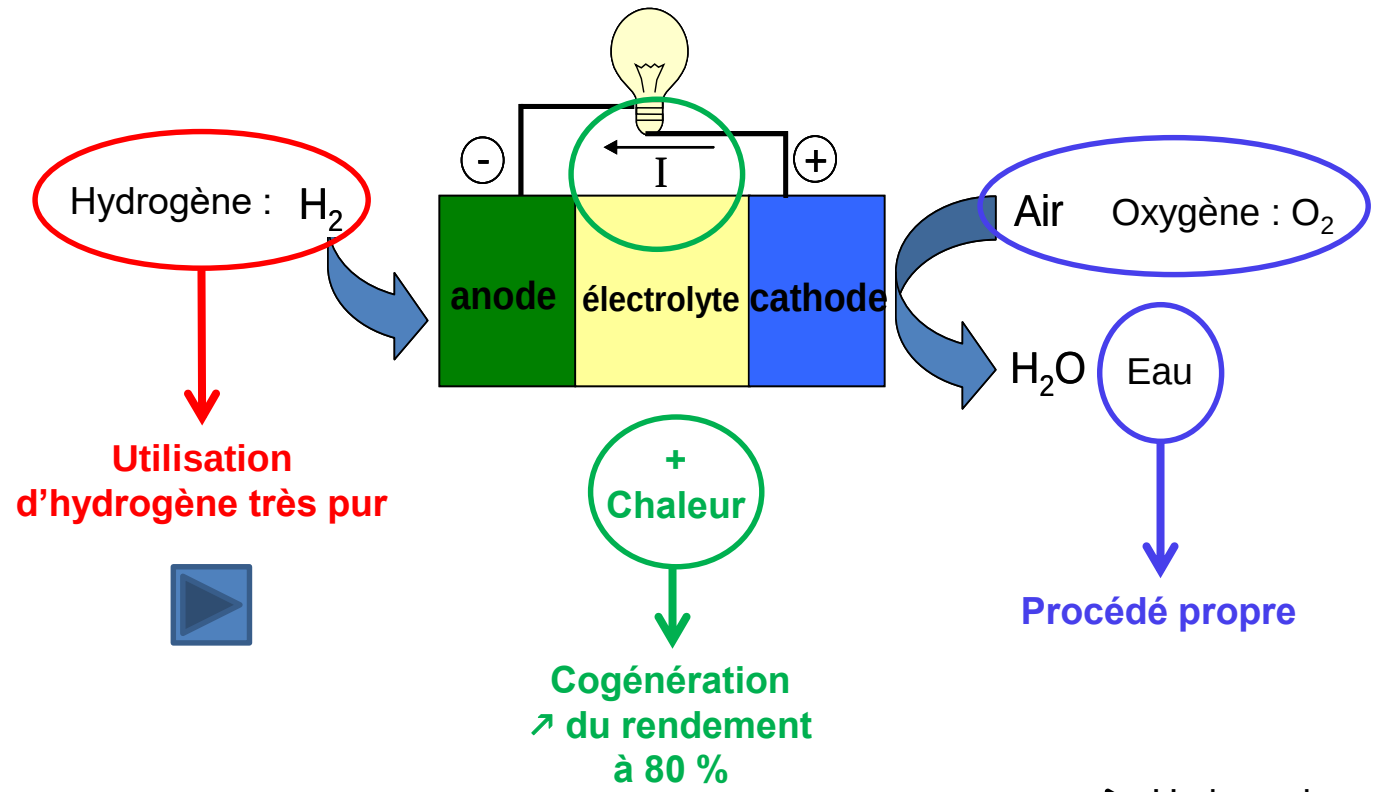
- Du carbone
- Du platine
- De la chimie du fluor...

Pas très verte la techno...

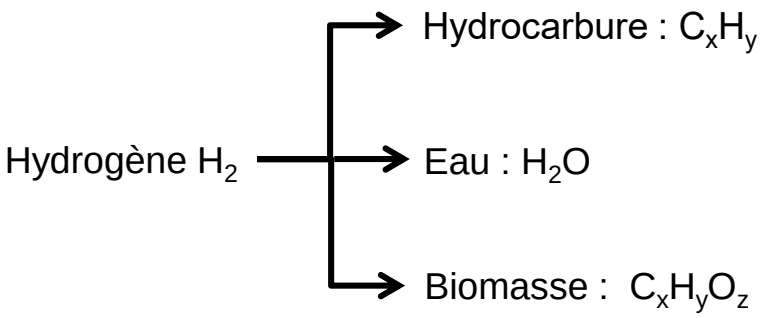
- Et ce n'est pas tout...

Et ce n'est pas tout...

Pile à combustible

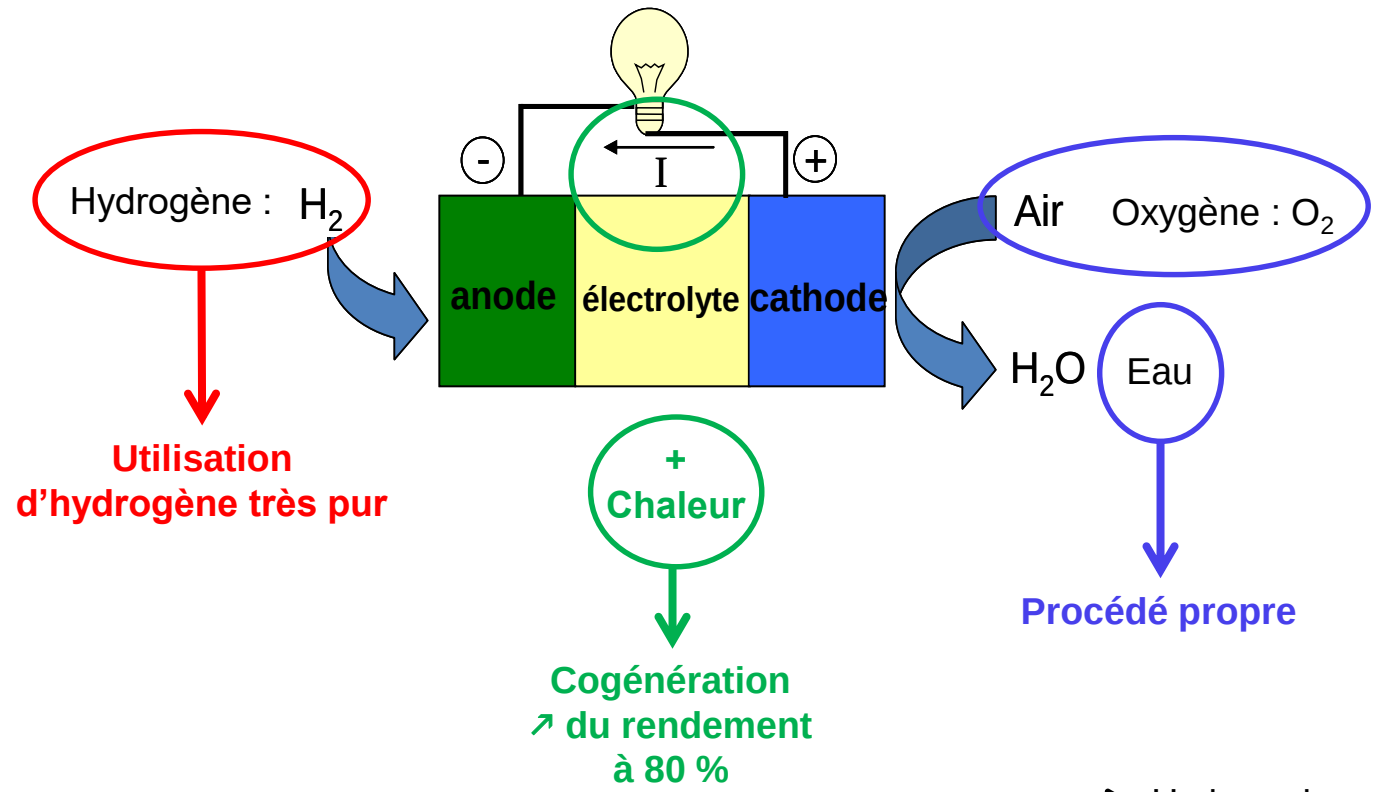


combustible	Energie spécifique théoriquement récupérable (kWh kg ⁻¹)
H ₂ gaz	32,9
Essence	10,0
CH ₄	16,0

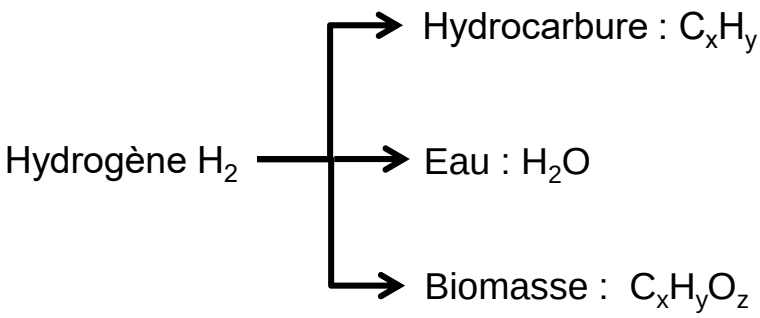


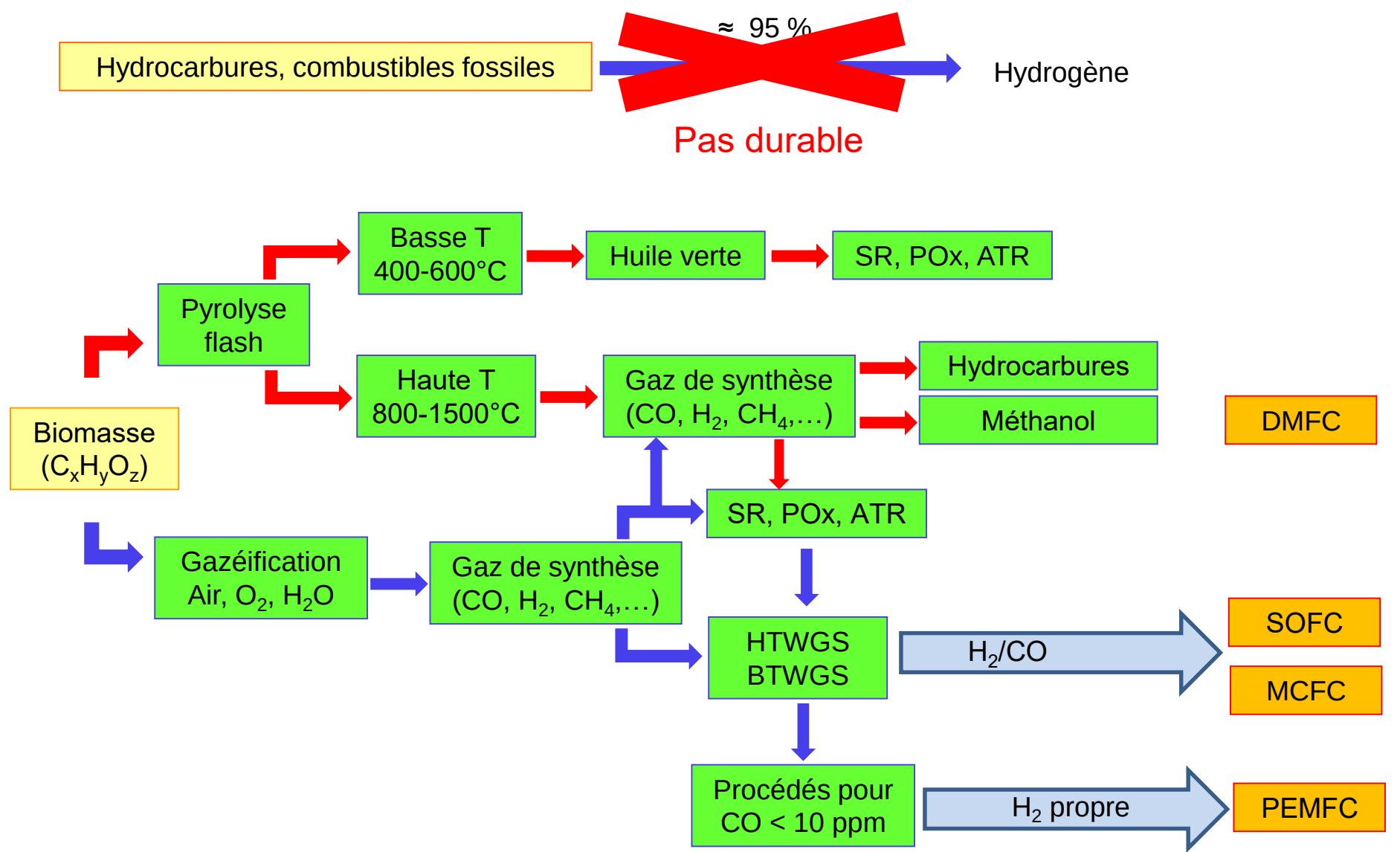
Et ce n'est pas tout...

Pile à combustible



combustible	Energie spécifique théoriquement récupérable (kWh kg ⁻¹)
H ₂ gaz	32,9
Essence	10,0
CH ₄	16,0



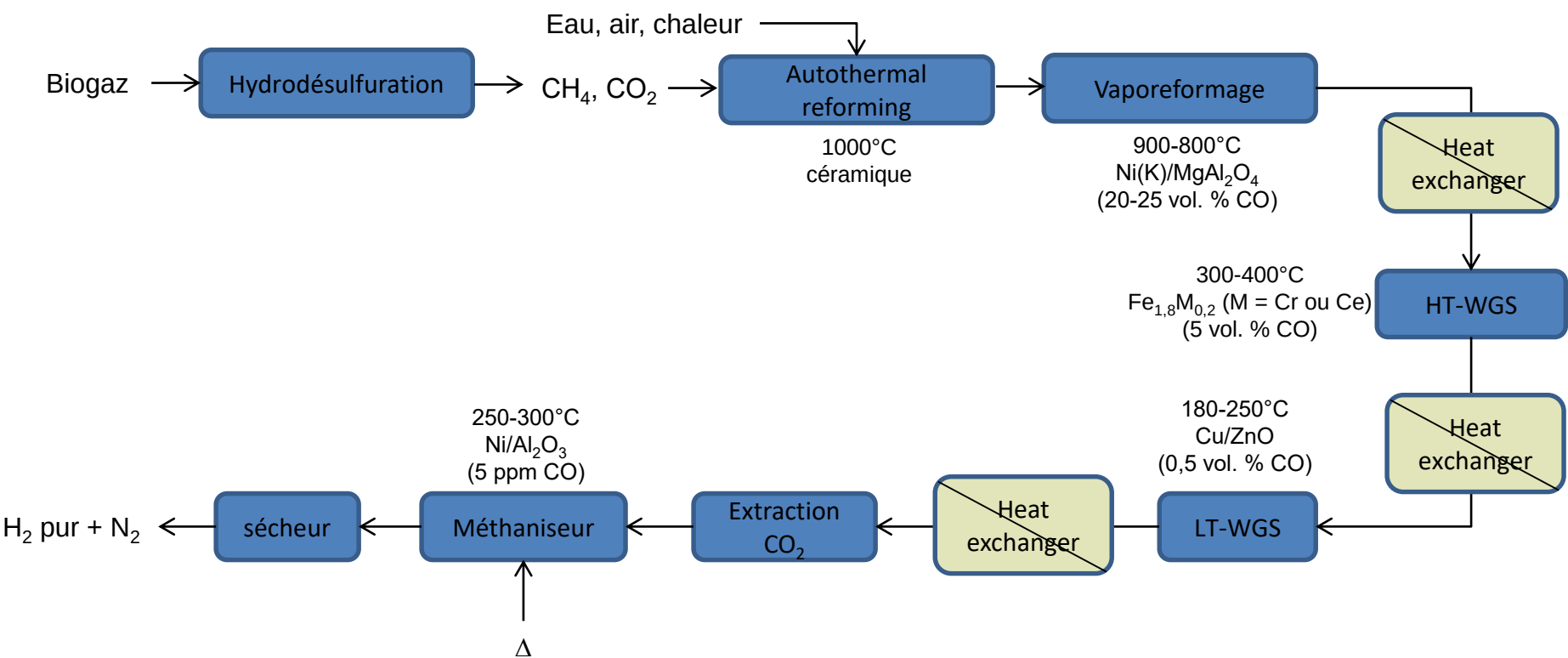
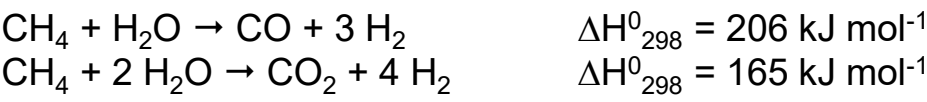


Biogaz vers hydrogène

Biogaz produit par méthanisation = fermentation anaérobie de matières organiques animales ou végétales

Composé essentiellement de 50 à 70 % méthane, de dioxyde de carbone (CO₂), de vapeur d'eau et de sulfure d'hydrogène (H₂S).

Réactions de vaporeformage du méthane:

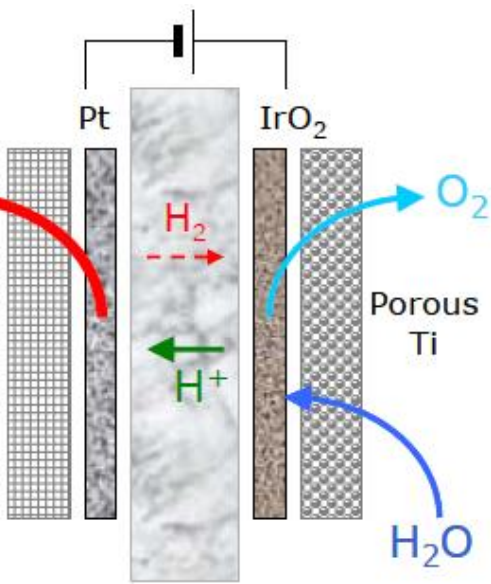


Electrolyse de l'eau

Cathode

Noir de Pt ($1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Pt/C ($0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$)

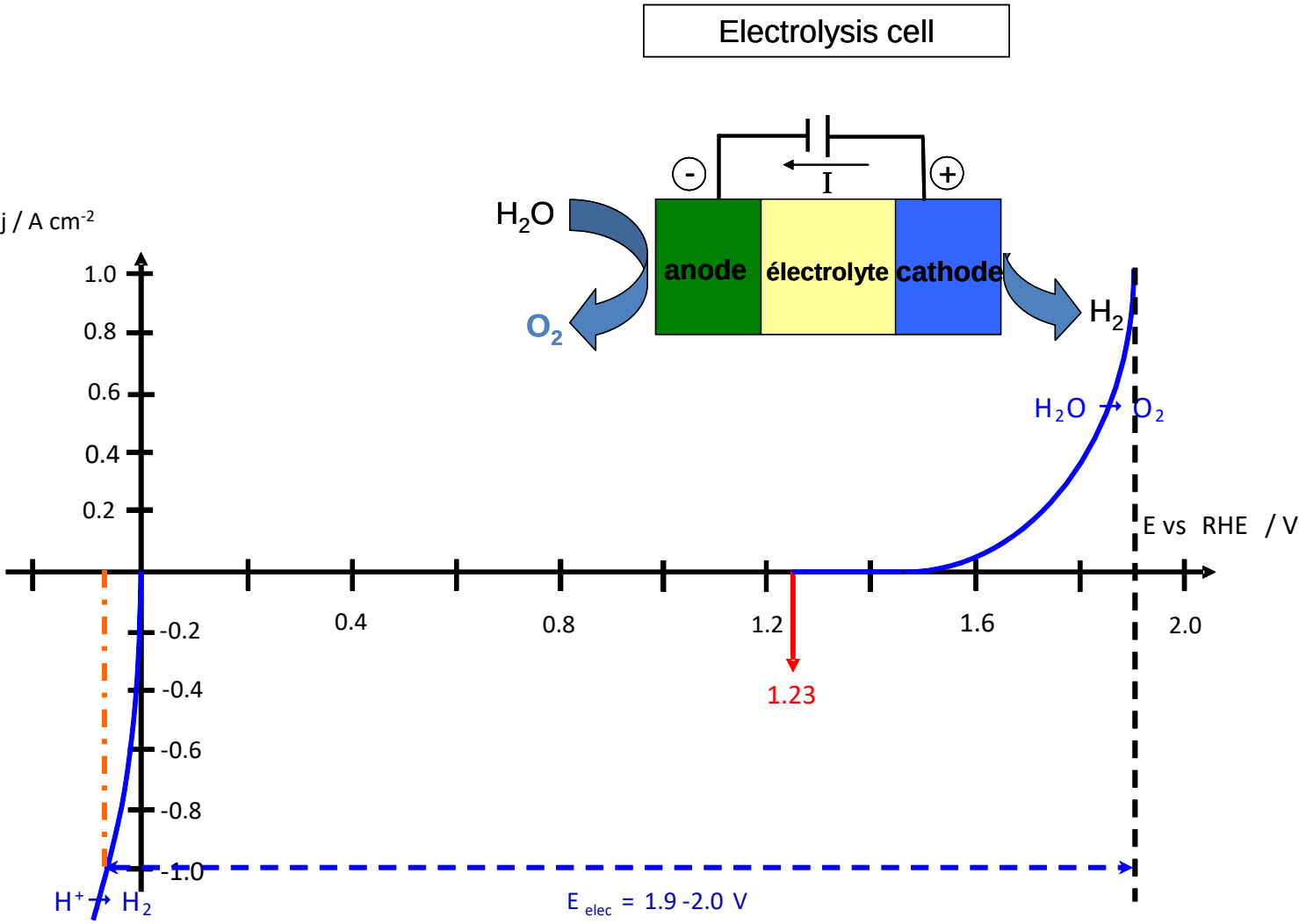
👉 problématique
identique à la PEMFC

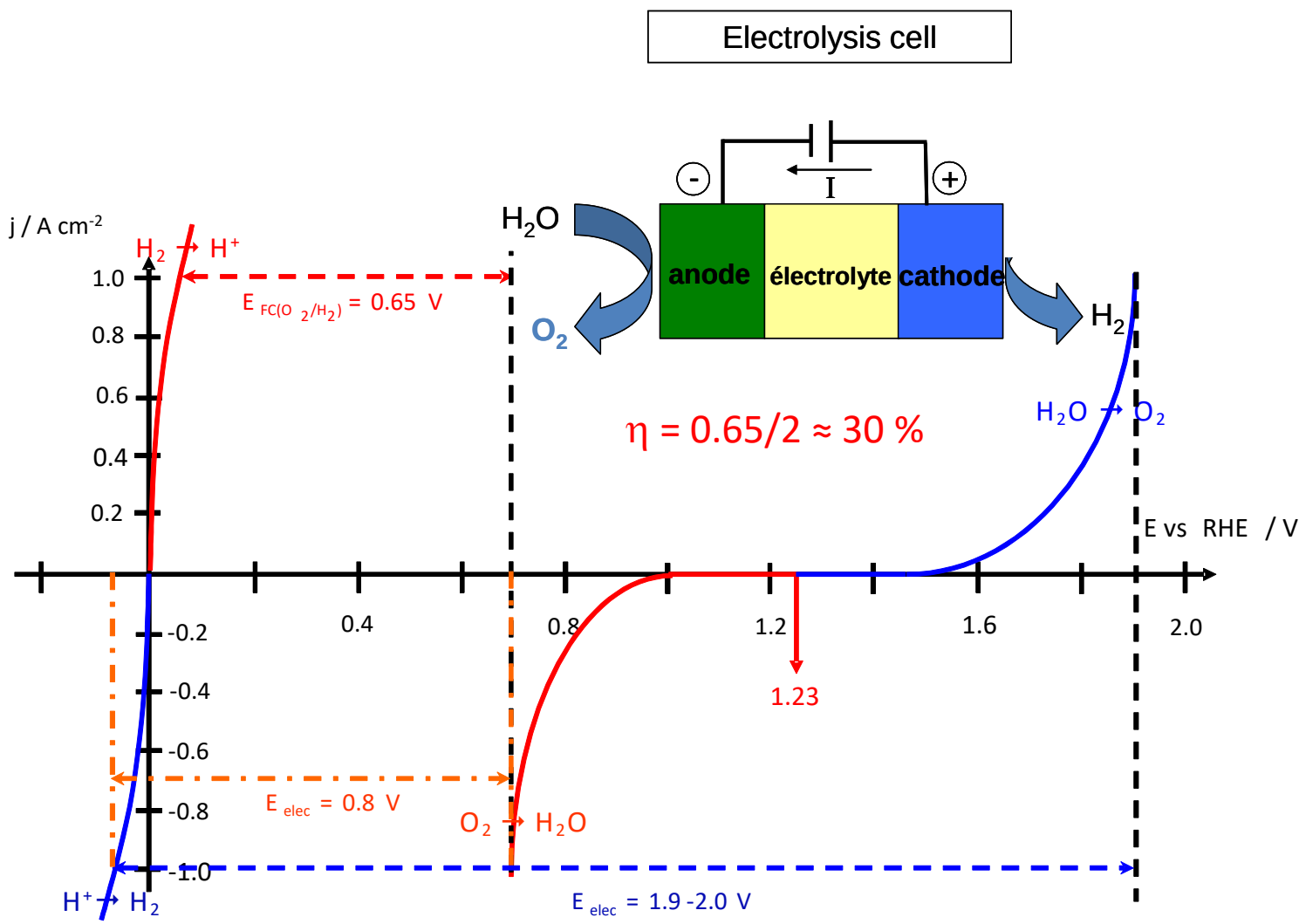


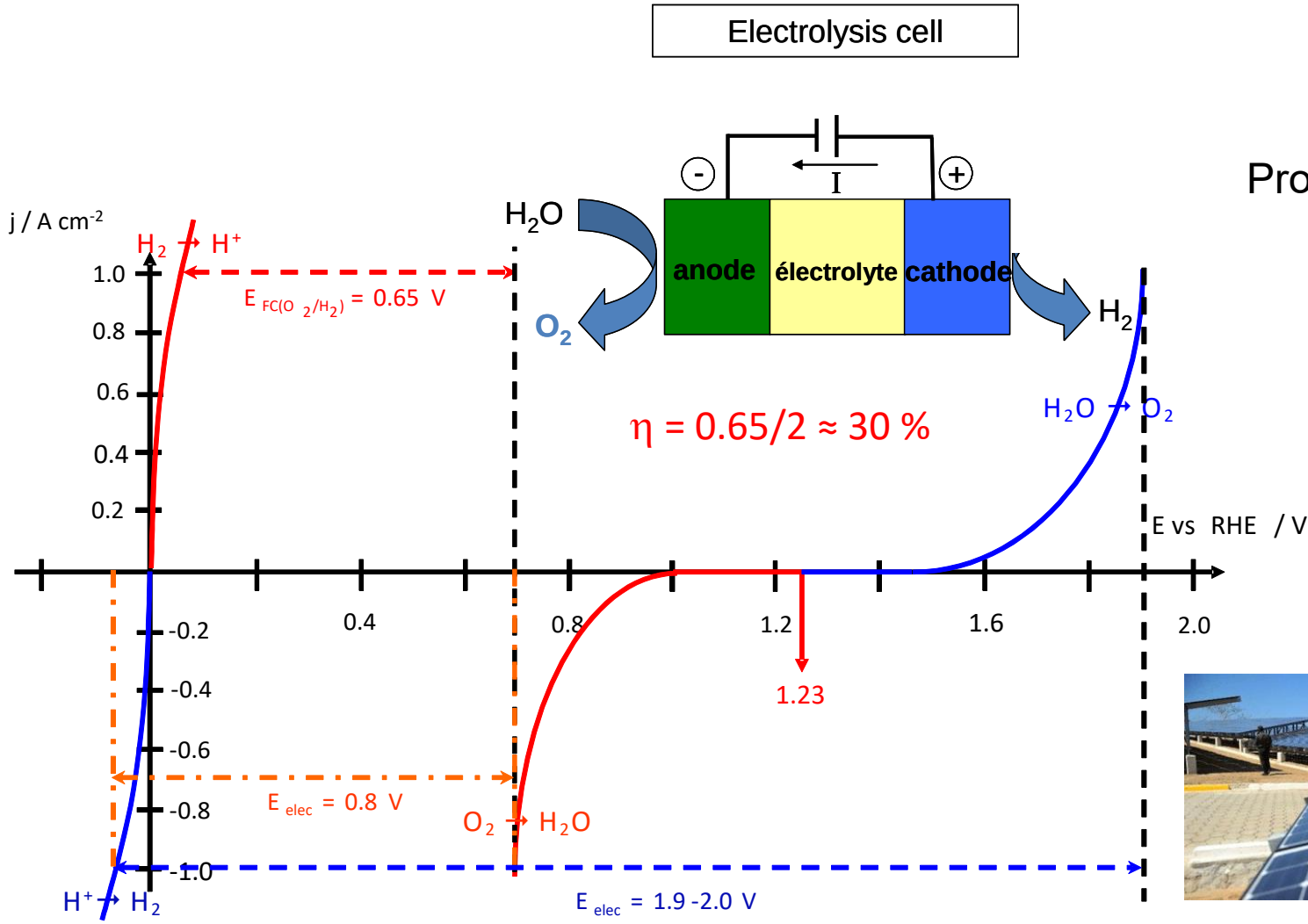
Anode

IrO_2 (+ Ru, Sn, Ta...)
($2 - 4 \text{ mg}_{\text{mn}} \cdot \text{cm}^{-2}$)

👉 Support de catalyseur ?







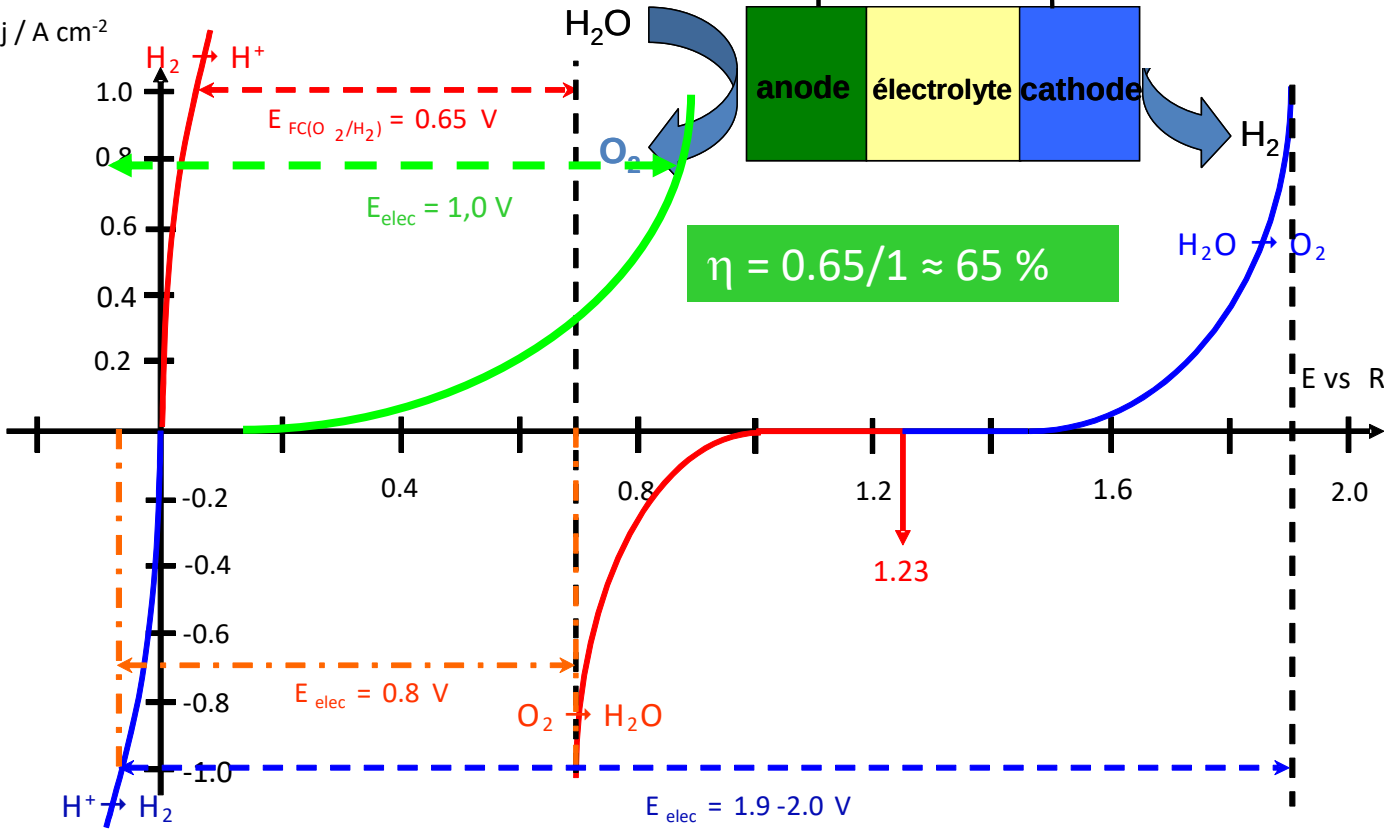
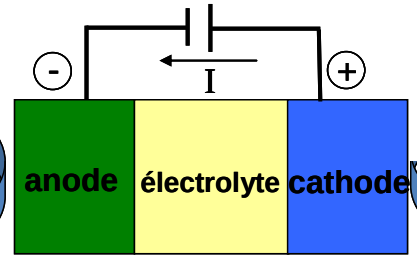
Production par EnR
intermittantes



Electrolyse de composés issus de la biomasse

Fuel	ΔG° /kJ mol ⁻¹	$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF$ [V/SHE]	E_{FC} /V	ΔG_{comb} /kJ mol ⁻¹	E_{EC} /V
MeOH	- 9.3	0.016	1.213	-702	0.016
EtOH	- 97.3	0.084	1.145	-1325,8	0.084
EG	- 25.5	0.026	1.203	-1160.8	0.026
Gly	1	- 0.001	1.230	-1661.6	-0.001

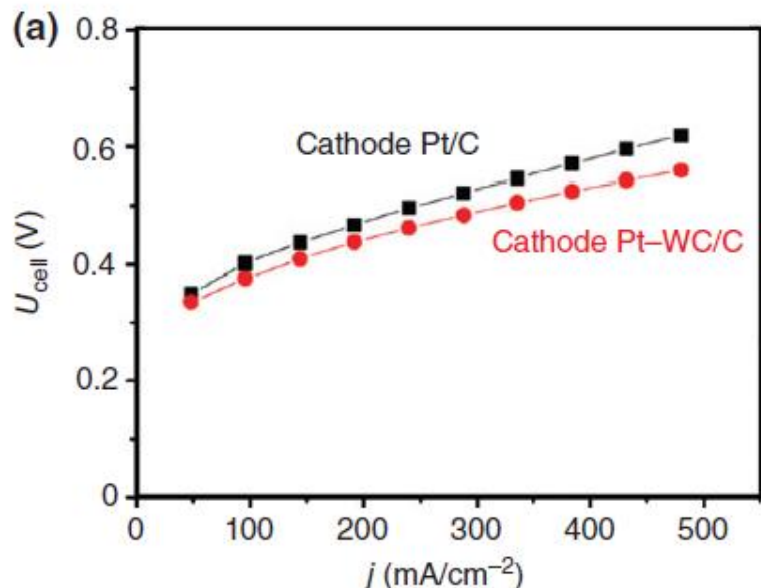
Electrolysis cell



Electrolyse de la
biomasse

Alcools
Polyols
Sucres
Acides carboxyliques
Etc.

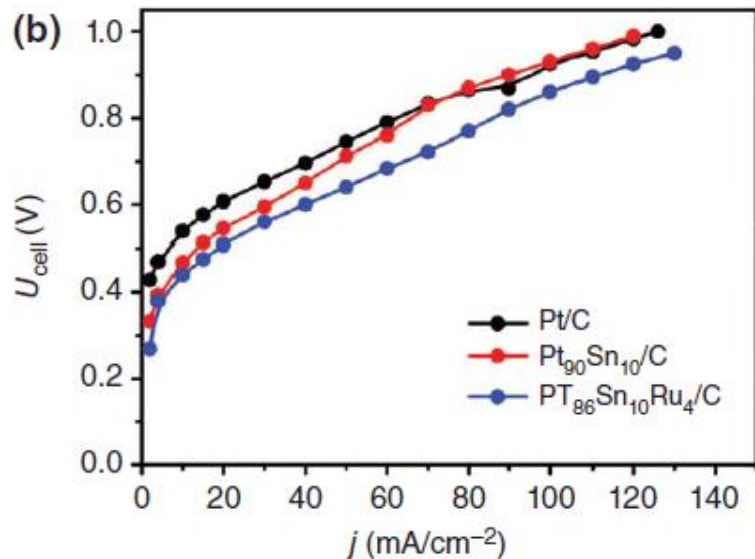
Les limitations au rendement d'une pile



Electrolysis cell voltage versus current density $U_{cell}(j)$ for the oxidation in proton exchange membrane electrolysis cells (PEMEC)

(a) 2 M MeOH (anode PtRu/C) at 90°C

Hu Z, Wu M, Wei Z, Songa S, Shen PK. Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis. J Power Sources 2007, 166:458–461.



(b) 2 M EtOH (cathode Pt/C) at 20°C.

Lamy C, Jaubert T, Baranton S, Coutanceau C. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC). Effect of the nature and structure of the catalytic anode. J Power Sources 2014, 245:927–936.

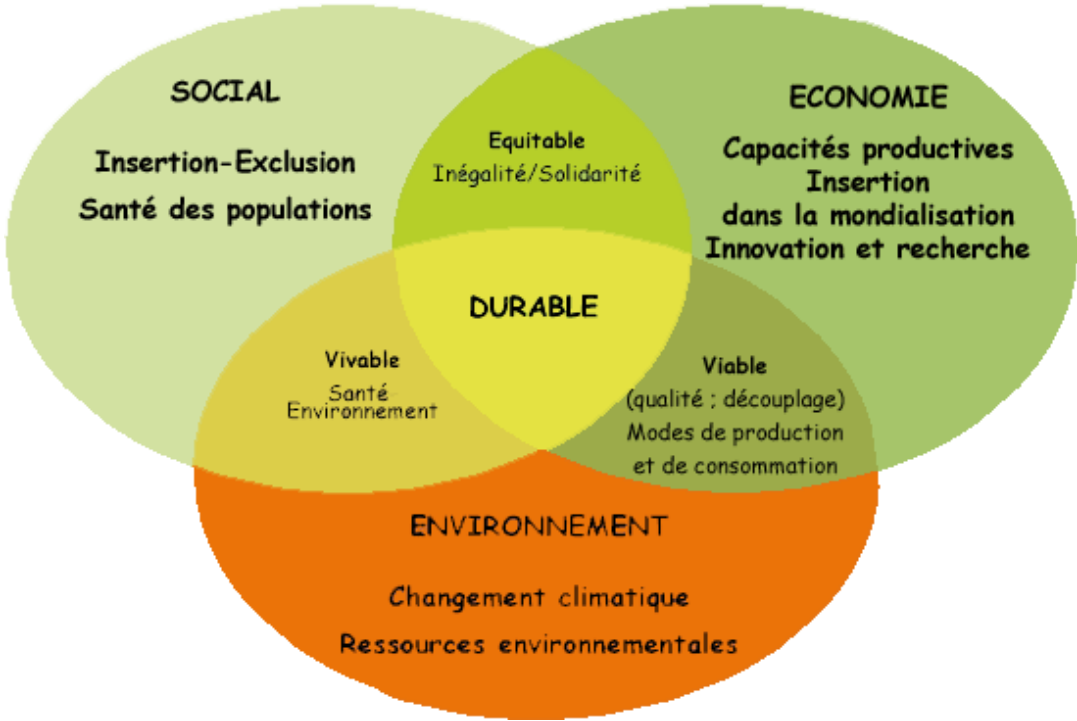
$$W_e(\text{in kWh/Nm}^3) = \frac{n F}{3600 V_m 10^3} U_c(j)$$

U_c/V	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$W_e/kWh (Nm^3)^{-1}$	0,48	0,96	1,44	1,92	2,4

À comparer avec l'électrolyse de l'eau:

$U_c = 2\text{ V}$ conduit à $4,8\text{ kWh/Nm}^3$

« Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du futur sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs »



Rapport Brutland, 1987

Incompatible avec l'exploitation des ressources fossiles en termes :

- D'épuisement des ressources et de coût
- De rejets de déchets et de pollution
- De conséquence pour l'environnement et la santé

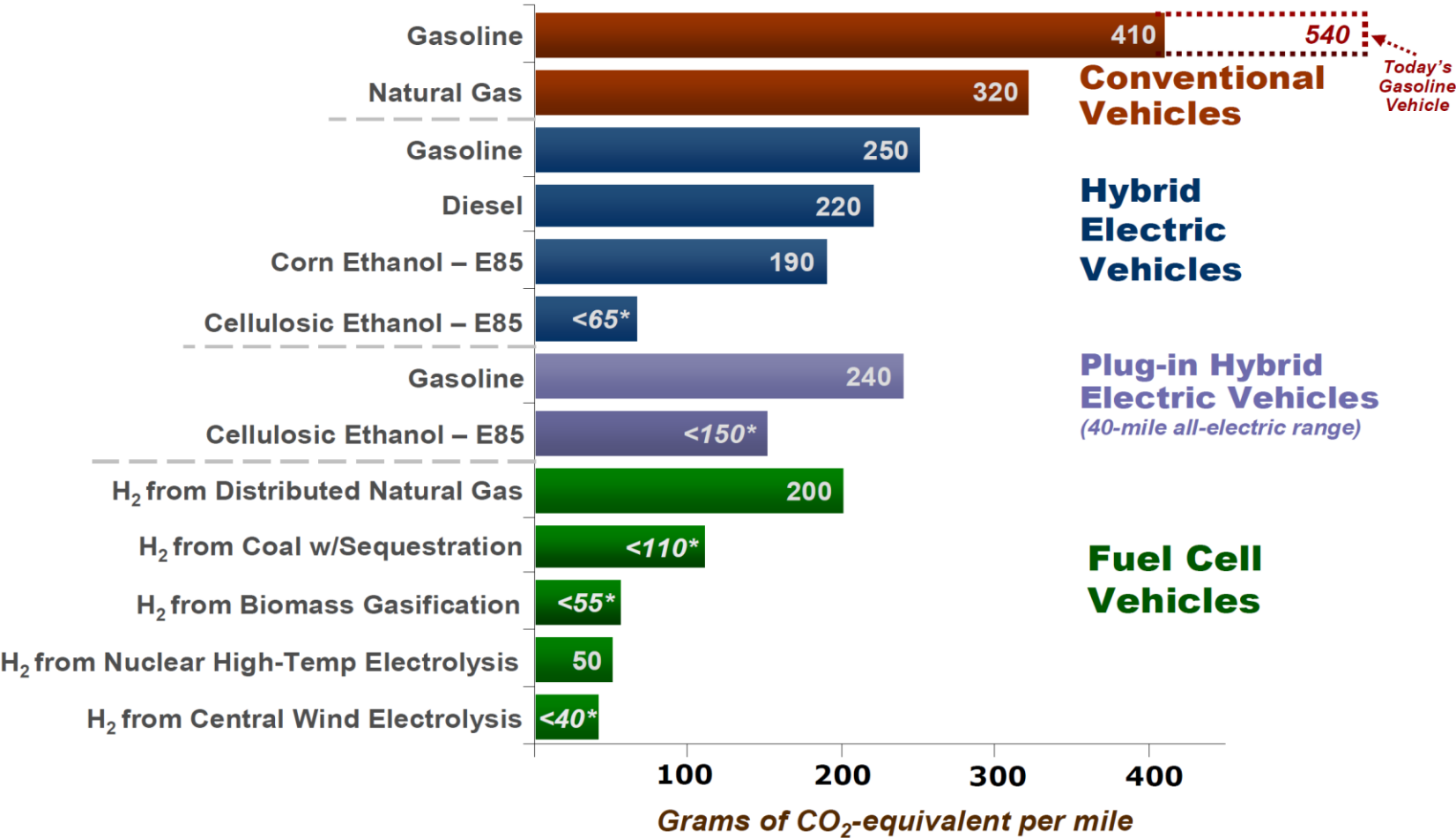
Les 12 principes de la chimie verte

Anatase and Warner: green chemistry: theory and practice (1998)



Well-to-Wheels Greenhouse Gas Emissions

(life cycle emissions, based on a projected state of the technologies in 2020)



Pour que la **pile à combustible** prenne vraiment toute sa place dans le **développement durable**, il faudra **inventer les piles de seconde voire de troisième génération...** et donc

- de nouveaux matériaux sans platine et sans fluor
- ... et évidemment une nouvelle technologie d'assemblage
- puis les procédés de fabrication

Et pour les alimenter, il faudra développer

- de nouveaux procédés propres de production d'hydrogène
- et le couplage avec les énergies renouvelables et la biomasse

Bref, il faut former des chercheurs, ingénieurs, techniciens à ces nouvelles approches

Hydrogen and Fuel Cells Program
2016 Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting
Washington, DC – June 6-10, 2016

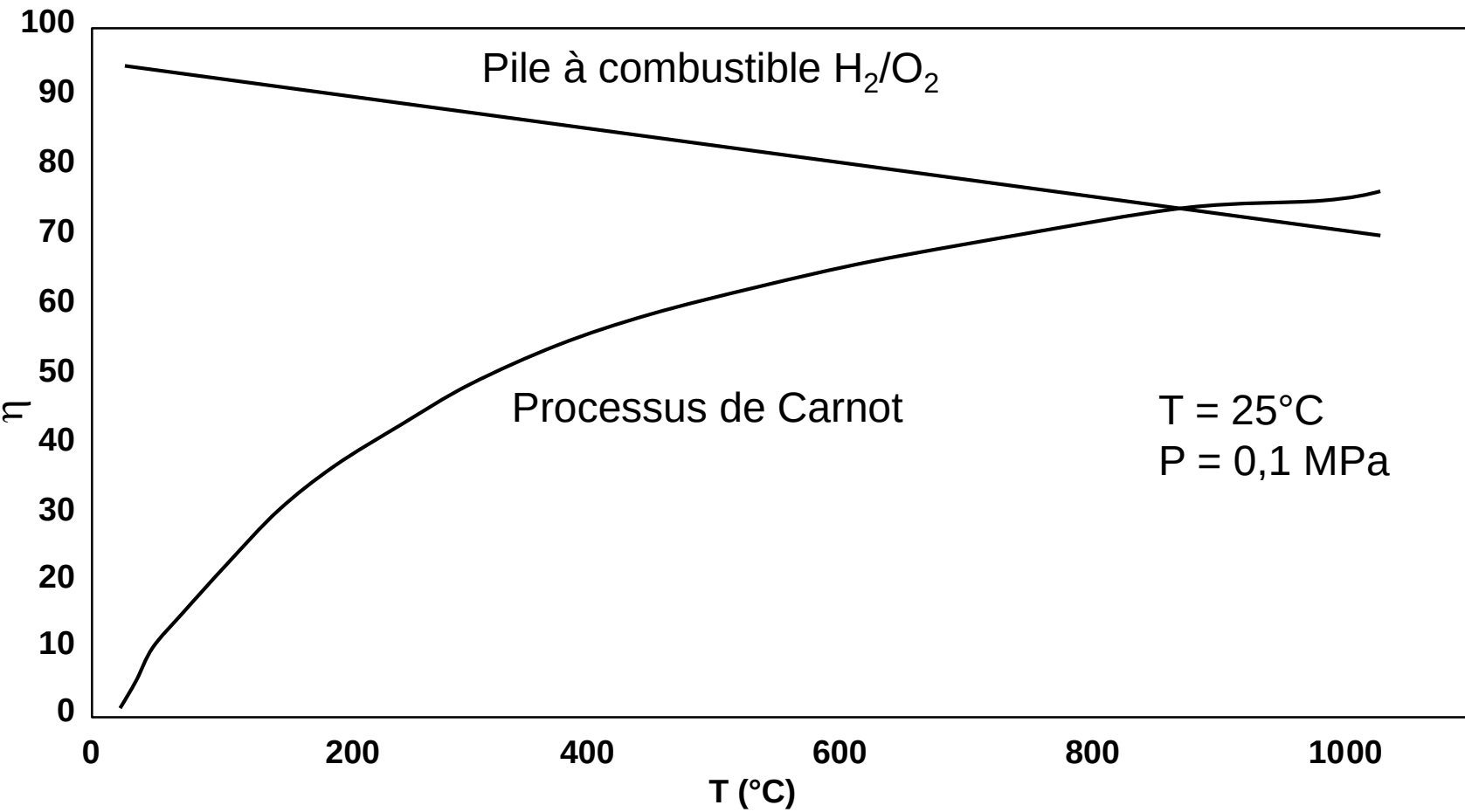
Non-Precious Metal Fuel Cell Cathodes: Catalyst Development and Electrode Structure Design

Piotr Zelenay

*Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, New Mexico 87545*

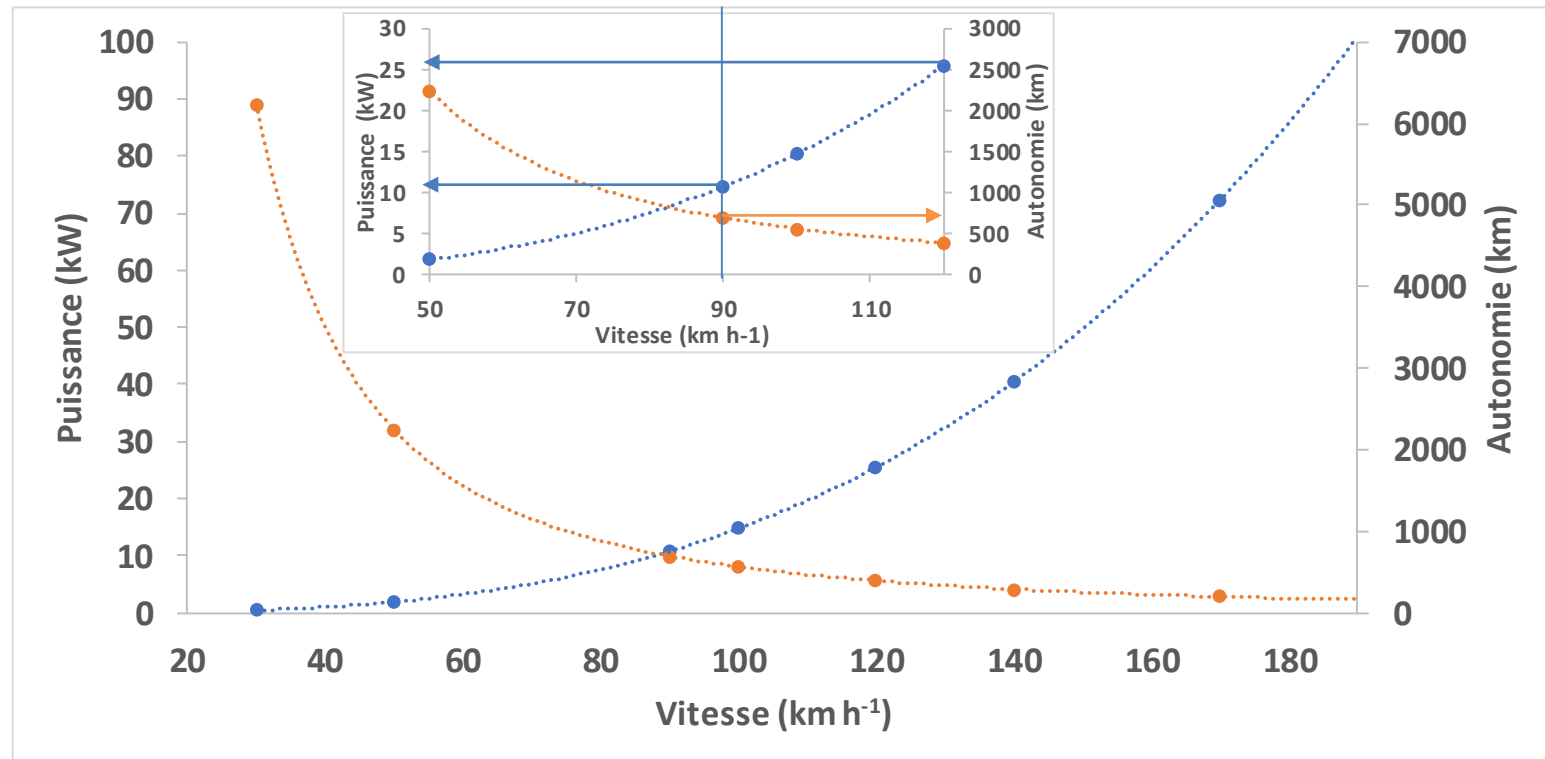
Project ID: FC107

*Merci de votre
attention*



Le stockage sous pression consiste à porter l'hydrogène à des très hautes pressions dans des réservoirs hyperbares:

- environ 0,5 L/kWh à une pression de 700 bar,
- environ 4,5 kg d'hydrogène avec trois réservoirs d'approximativement 35 L
- autonomie d'une automobile familiale équipée d'une pile à combustible PEMFC de 100 kW.

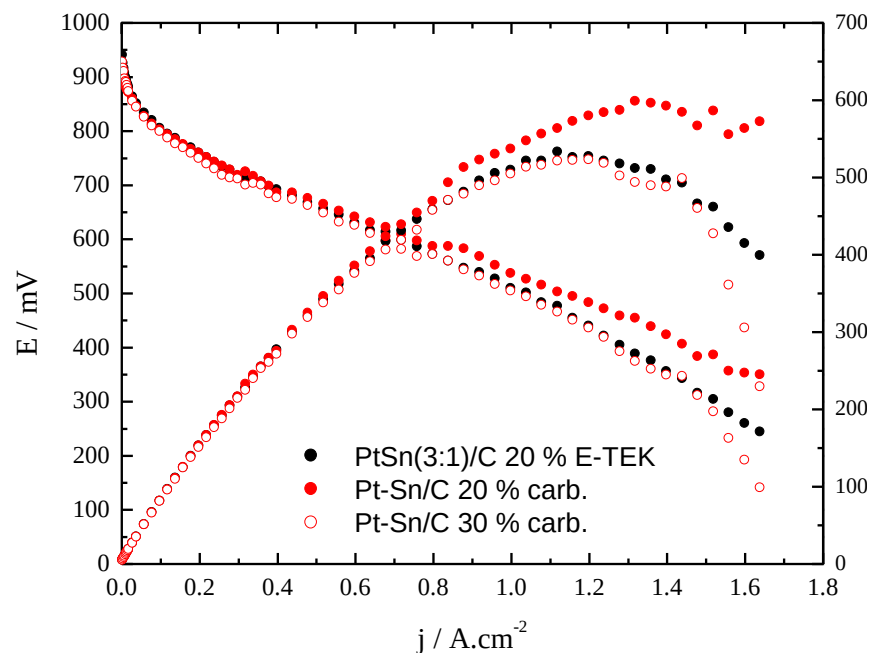


De quoi est composé un coeur de pile

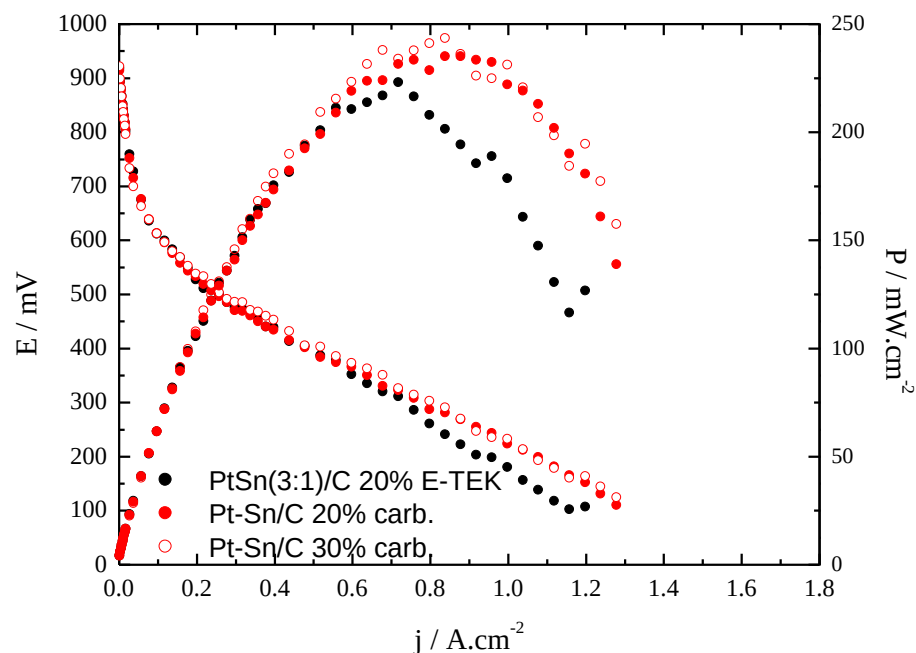
Recyclage de l'assemblage membrane-électrodes

Voie de récupération	Purification du Pt	Forme du Pt récupéré	Rendement	Consommation de matière	Consommation d'énergie
Pyrométallurgique	Purification nécessaire	Amalgame avec Cu	Elevé	Métal collecteur (Cu)	Elevée (T > 1700 °C)
Désagglomération des électrodes	Non incluse	Nanoparticules	Elevé	Solvants organiques	Faible à moyenne (T ∈ [25 - 400 °C])
Dissolution du support	Non incluse	Nanoparticules	Pertes de Pt	Acides	Faible (T ≈ 150 °C)
Hydrométallurgie	Purification intégrée	Sel métallique	Elevé	Acides + oxydants	Faible (T ∈ [25 - 160 °C])

Voie de délamination	Récupération du Pt dans la membrane	Rendement	Consommation de matière	Consommation d'énergie	Equipement spécifique
Dissolution sous pression	Oui	Elevé	H ₂ O ou Solvants organiques	Moyenne (T ∈ [200 - 400 °C])	Autoclave
Dissolution à chaud	Oui	Elevé	H ₂ O + alcools ou DMSO	Moyenne (T ≈ 200 °C)	Non
Dispersion à chaud	Non	Elevé	H ₂ O + alcools	Faible (T ∈ [100 - 150 °C])	Non
Mécanique	Non	Pt sur la membrane	H ₂ O et Solvants organiques	Très faible (T ≈ 25 °C)	Non



Caractéristiques d'une pile H_2/O_2 à 85 °C ; anode :
PtSn(3 : 1)/C 20% E-TEK, Pt-Sn/C 20% et Pt-Sn/C
30% à 0,4 mg.cm^{-2} ,
cathode : Pt/C 20% E-TEK à 0,4 mg.cm^{-2} .



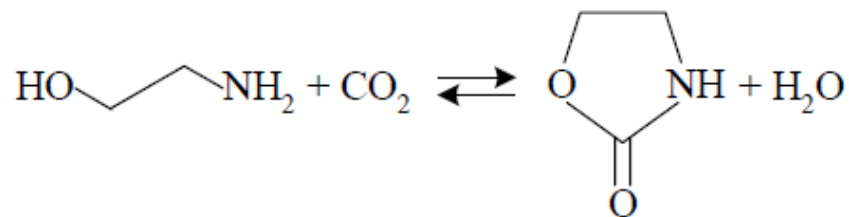
Caractéristiques d'une pile H_2 -100 ppm CO/O_2 à 85
°C ; anode : PtSn(3 : 1)/C 20% E-TEK, Pt-Sn/C 20%
et Pt-Sn/C 30% à 0,4 mg.cm^{-2} ,
cathode : Pt/C 20% E-TEK à 0,4 mg.cm^{-2} .



Purification de l'hydrogène (gaz de synthèse contenant 65 à 70 % d'hydrogène)

Purification par méthanation:

1^{ère} étape: élimination du CO₂ par réaction avec des éthanolamine ou carbonates



=> CO₂ résiduel ~ 0,005 à 0,1 % en volume

2^{nde} étape : méthanation

Méthanation du CO: $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Méthanation du CO₂ résiduel : $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

=> teneurs finales ~ 0,001 % en volume

=> pureté de l'hydrogène de 95 % à 98 %

$$\Delta H_{298}^0 = -206 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Purification par Pressure swing adsorption:

- Pas d'étape d'élimination du CO₂
 - 1 étape de méthanation du CO: $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - Adsorption du CO et du CO₂ sous pression sur des matériaux adsorbants (zéolithes, charbons actifs, tamis moléculaires, etc.)
 - Retour du système à basse pression pour désorber les espèces et les évacuer.
- => Pureté de l'hydrogène ~ 99,9 %



$$W_e (\text{in kWh/Nm}^3) = \frac{n F}{3600 V_m 10^3} U_c (j)$$

