

## DOC 14

## La pile à hydrogène

**DOC1 : A propos du dihydrogène**

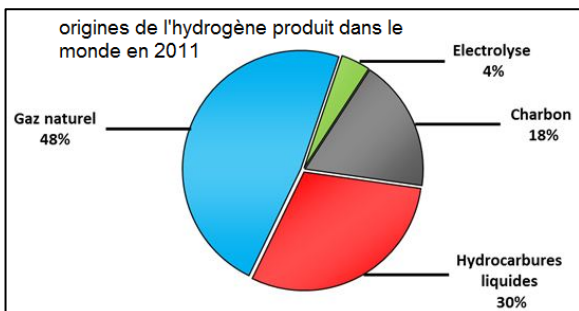
► Le dihydrogène est assez facilement transportable et distribuable dans des conditions analogues à celles du gaz naturel. On peut le stocker au niveau local dans des réservoirs sous pression ou sous forme liquéfiée.

Il permet de se **chauffer**, de **s'éclairer**, d'**alimenter un moteur classique**, de **fabriquer de l'électricité** avec un très bon rendement (environ 60%) grâce à des piles à combustible (PAC), d'entraîner une automobile. Ces différentes qualités font du dihydrogène un candidat potentiel à de nombreuses applications dans différents secteurs (transports, habitat, industrie, etc.).

**Le problème principal est l'absence sur Terre de dihydrogène à l'état libre.**

Sur Terre, l'hydrogène est associé dans la nature à beaucoup d'autres éléments : surtout à du carbone pour former le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et à de l'oxygène pour constituer l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Pour obtenir de l'hydrogène pur pour les besoins industriels, il convient donc de le séparer des éléments chimiques auxquels il est lié.

Il faut donc partir d'une matière première contenant de l'hydrogène et utiliser un procédé industriel de séparation de cet hydrogène lié à d'autres atomes dans une molécule plus complexe, par exemple de l'eau (**électrolyse** : *décomposition chimique produite par un courant électrique*) ou des hydrocarbures composés d'atomes d'hydrogène et d'oxygène ou de carbone (**reformage** : *procédé industriel permettant par chauffage de transformer le méthane en dihydrogène et dioxyde de carbone*), enfin le transporter jusqu'au lieu d'utilisation finale.

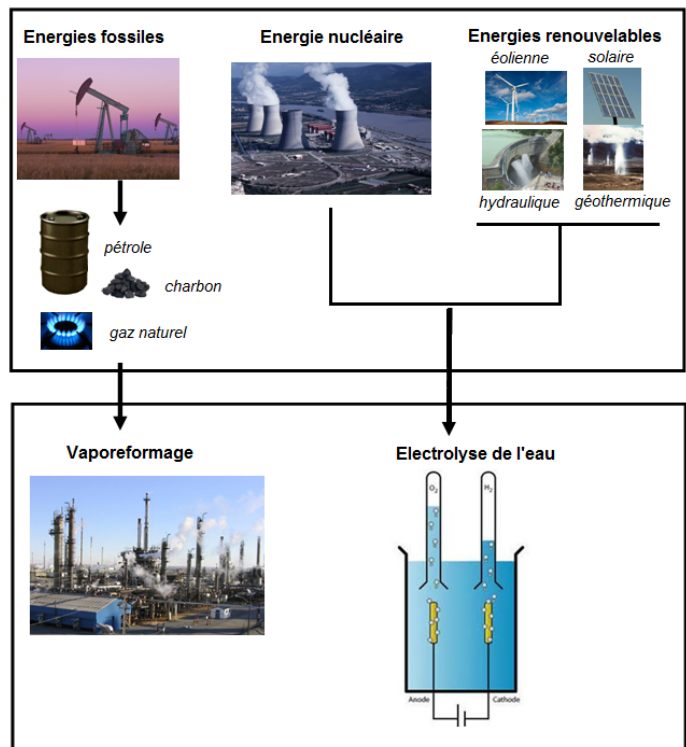
**DOC2 : Les sources de fabrication**

► Si 96% de l'hydrogène sont produits à partir d'énergie fossile, 48% le sont par vaporeformage avec du gaz naturel, contre 30% avec les hydrocarbures liquides (naphta) et 18% avec du charbon. Quant à la production par électrolyse, 5 fois plus coûteuse, elle représente les 4% restants.

→ Le procédé le plus courant de fabrication de l'hydrogène est le **reformage** (conversion de molécules à l'aide de réactions chimiques) du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée. On parle alors de **vaporeformage**. En présence de cette vapeur d'eau et de chaleur, les atomes carbonés (C) du méthane ( $\text{CH}_4$ ) se dissocient. Après deux réactions successives, ils se reforment séparément pour obtenir, d'un côté, du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et, de l'autre, du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Cette opération nécessite donc le recours au gaz naturel.

→ Un autre procédé est la **gazéification du charbon de bois**, composé principalement de carbone et d'eau. Brûlé dans un réacteur à très haute température (entre 1 200 et 1 500 °C), le bois libère des gaz qui vont alors se séparer et se reformer pour obtenir, d'un côté, du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et, de l'autre, du monoxyde de carbone (CO).

→ L'hydrogène peut aussi être fabriqué à partir de l'électricité, par **l'électrolyse de l'eau**. Elle consiste, à l'aide d'un courant électrique, à décomposer l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), en dioxygène ( $\text{O}_2$ ), d'un côté, et en dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) de l'autre.



## **DOC3 : Des critères économiques de production et non climatiques**

► La production de dihydrogène par électrolyse de l'eau est très loin d'avoir la compétitivité économique de la production à partir des sources fossiles. L'hydrogène produit aujourd'hui par vaporeformage du méthane coûte environ 1,5 €/kg d'H<sub>2</sub> à la sortie de l'usine (hors coût de distribution), un prix de revient qui est d'ailleurs le triple de celui du gaz naturel. L'hydrogène issu de l'électrolyse revient aujourd'hui à un coût environ 4 fois supérieur, sans compter l'impact du prix de l'électricité.

La technique par électrolyse ne représente aujourd'hui en France que 1 % de l'hydrogène produit. Mais le développement des nouveaux usages de l'hydrogène-énergie, qui nécessitent un hydrogène plus pur, ouvre de vastes perspectives à cette technique. Des recherches sont menées pour diminuer le coût de production, notamment en recourant à une électrolyse à haute température (EHT), entre 700 et 800 °C.

Pour que le nouveau vecteur énergétique que pourrait constituer l'hydrogène se range du côté des « énergies vertes », c'est-à-dire faiblement émettrices de gaz à effet de serre, il est essentiel que sa production soit la plus « propre » possible.

La production d'hydrogène par vaporeformage a l'inconvénient de rejeter abondamment dans l'atmosphère du dioxyde de carbone (de l'ordre de 10 tonnes par tonne d'hydrogène produit), principal responsable de l'effet de serre. Le reformage peut certes être faiblement émetteur de gaz à effet de serre si on le couple à des procédés de capture et de stockage du CO<sub>2</sub>. Le coût s'en trouve bien sûr fortement augmenté.

La gazéification est un autre moyen car elle concerne toute la filière biomasse solide, c'est-à-dire les nombreuses matières organiques qui peuvent être brûlées pour dégager du biogaz. Si le bois (via le charbon de bois) est le principal concerné, des déchets végétaux, comme la paille, peuvent donner satisfaction. En reconstituant la biomasse au fur et à mesure, on obtient un bilan faible en termes d'émissions de CO<sub>2</sub>.

Quant à l'électrolyse, elle conduit aussi à un hydrogène propre si l'on utilise de l'électricité « verte ». Mais pour surmonter la question de la compétitivité, il faut pouvoir disposer de grandes quantités d'électricité, tout au long de l'année, à des prix très bas. Des prototypes sont à l'étude, notamment en Allemagne, pour utiliser les pics de production intermittents de l'éolien et du solaire. Mais la question du coût de cette production électrolytique reste pour l'instant un obstacle.

### **D'autres procédés de production d'hydrogène sont également à l'étude:**

→ Certains microbes modifiés peuvent produire de l'hydrogène sous l'effet de la lumière du Soleil (microbes photosynthétiques) ;

→ Immersée dans l'eau, une cellule photoélectrochimique (composant électronique qui décompose l'eau sous l'effet de la lumière solaire) peut produire des bulles d'hydrogène et d'oxygène. On parle alors de photoélectrolyse. Mais cette technologie nécessite des catalyseurs métalliques à base de métaux nobles (platine, ruthénium, iridium...). Ces métaux sont rares et trop chers pour espérer les utiliser à l'échelle industrielle.

→ La décomposition thermochimique de l'eau : portée à haute température (800 / 1 000°C), la molécule de l'eau se décompose et libère de l'hydrogène. L'inconvénient de cette méthode exige le recours à l'énergie nucléaire pour chauffer l'eau : les investissements sont lourds et la production dépend des stocks d'uranium.

## **DOC4 : Les 12 principes de la chimie verte**

**1) Prévention** : prévenir et limiter la production des déchets plutôt que d'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.

**2) L'économie d'atomes** : conception de réactions chimiques dans lesquelles l'incorporation des atomes de départ est optimisée.

**3) Synthèses chimiques moins nocives** : lorsque c'est possible, utiliser et créer des substances chimiques faiblement ou non toxiques pour la santé humaine et l'environnement.

**4) Conception de produits chimiques et de composés chimiques moins toxiques et plus sûrs.**

**5) Suppression ou réduction de substances auxiliaires** telles que les solvants, les agents de séparation ; sélectionner des solvants plus sûrs.

**6) Amélioration du rendement énergétique** : amélioration du bilan énergétique par la mise au point de méthodes de synthèse dans des conditions de température et de pression ambiantes.

**7) Utilisation de matières premières renouvelables** en substitution des ressources fossiles (charbon, pétrole...).

**8) Réduction du nombre et de la quantité de produits dérivés.**

**9) Utilisation de procédés catalytiques** (accélérer une réaction chimique en abaissant sa barrière énergétique).

**10) Conception de substances à dégradation finale non persistante** : utilisation et conception de produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation.

**11) Analyse en temps réel de la pollution** : les méthodologies analytiques sont développées pour permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant l'apparition de substances dangereuses.

**12) Développement d'une chimie plus sécuritaire** : minimiser les risques d'accidents chimiques, les explosions, les incendies...

## DOC5 : Les débuts de la pile à hydrogène

► Il y a plus de quarante ans, l'Homme partait pour la Lune avec une pile à combustible comme seule source d'énergie électrique pour le voyage.

Le concept d'une pile à combustible remonte aux années 1800. À cette époque, les physiciens avaient expérimenté nombre de montages électriques et noté que certains étaient réversibles, telle la dynamo qui fournit du courant quand on la fait tourner, et tourne quand on lui fournit du courant. D'où l'idée de voir si l'électrolyse ne serait pas elle aussi réversible, et en particulier l'électrolyse de l'eau : quand on appliquait une tension entre deux électrodes plongées dans l'eau, on observait un dégagement de dioxygène sur la première, et de dihydrogène sur la seconde ; ils se produisaient dans le rapport volumétrique que laissait présager la formule chimique de l'eau.

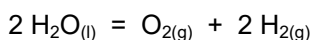
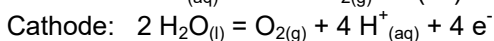
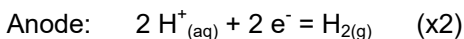
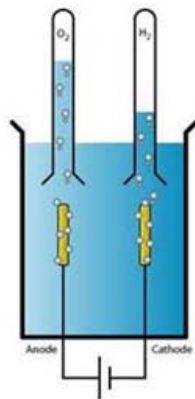
Si le processus avait sa réciproque, il devait être possible d'engendrer du courant en recombinaison dihydrogène et dioxygène. Les expériences commencèrent et, en 1839, l'Anglais Grove réussissait un premier prototype de générateur fondé sur un montage en série d'électrodes en platine. Cela prouvait que l'électrolyse était bel et bien réversible, mais le procédé, jugé commercialement inexploitable pour la production d'électricité, sombra dans un semi-oubli.

Un siècle plus tard, un jeune ingénieur anglais, Francis T. Bacon, s'y intéressait de nouveau dans le but d'exploiter la pile à combustible comme source d'énergie électrique dans le domaine de l'aérospatial. Ses recherches aboutirent en 1960 à la réalisation d'une première pile capable de débiter 1000 Watts et qui fut utilisée sur les missions Apollo. Le rendement énergétique, voisin de 60 %, était meilleur que celui de bien des machines thermiques, mais cette pile était coûteuse, relativement encombrante, et surtout nécessitait l'emploi de dihydrogène gazeux pour son fonctionnement. Un gaz délicat à stocker, très inflammable, et de surcroît susceptible de former dans l'air des mélanges déflagrants. Autant de points qui conduisirent à marginaliser le procédé.

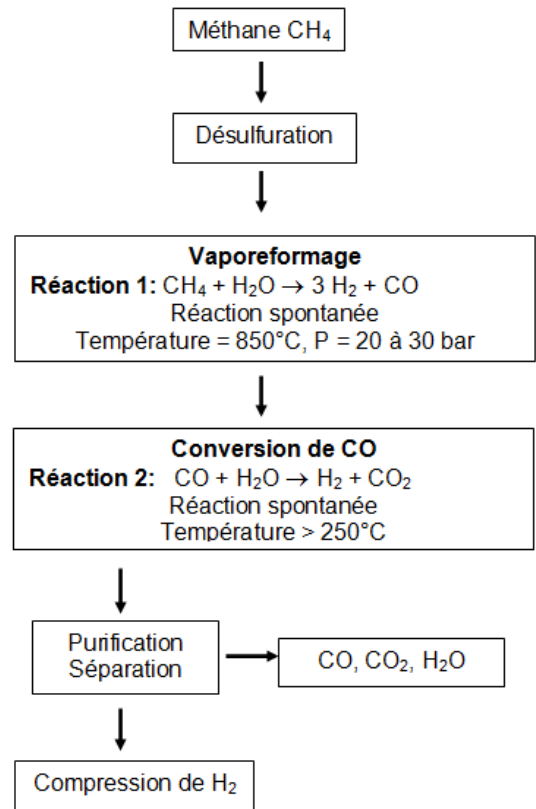
Pourtant, depuis quelques années, de nouvelles considérations ont relancé l'intérêt pour la pile à combustible. La filière des équipements électroniques portables et la lutte contre la pollution voient en elle une solution à la production d'énergie « propre » et libérée des contraintes d'autonomie. Ainsi, avec une pile à combustible la notion de temps de recharge disparaît : il suffit de renouveler la réserve d'hydrogène pour que l'énergie électrique soit de nouveau disponible. Reste que, avant d'en arriver à cette situation idyllique, bien des caps technologiques doivent être franchis...

## DOC6 : Principe de l'électrolyse de l'eau

► L'**électrolyse** est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques non spontanées en fournissant un travail électrique. Il y a conversion de l'énergie électrique en énergie chimique.



## DOC7 : Le vaporeformage



## DOC8 : Principe de fonctionnement de la pile à hydrogène

► La pile à hydrogène fonctionne sur le mode inverse de l'électrolyse de l'eau. Ici, on supprime la source de tension, on alimente en dihydrogène et dioxygène et on constate l'apparition d'une tension électrique entre les deux électrodes : le dispositif est devenu un générateur électrique qui fonctionnera aussi longtemps qu'il sera alimenté. Pour cela, la cellule d'une pile est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte, c'est-à-dire matériau qui bloque le passage des électrons mais qui laisse circuler les ions.

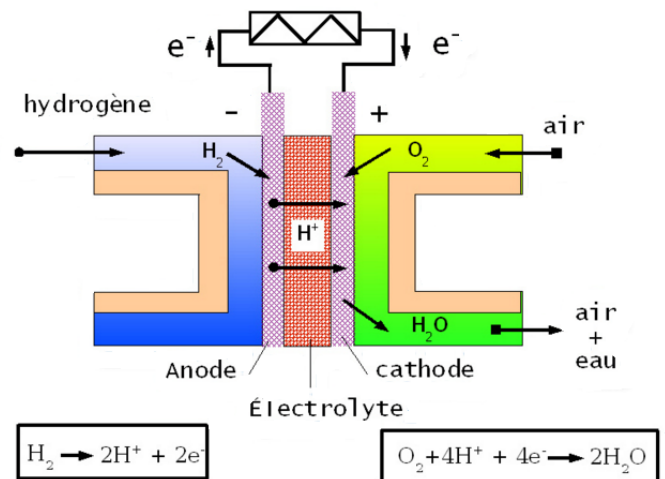
La réaction est déclenchée à l'aide d'un **catalyseur**. Il s'agit en général d'une fine couche de platine disposée sur les électrodes (anode et cathode).

Le combustible, à base de dihydrogène  $H_2$ , est amené sur l'anode.  $H_2$  va alors se transformer en ions  $H^+$  et libérer des électrons qui sont captés par l'anode. Les ions  $H^+$  migrent alors vers la cathode où ils se combinent au dioxygène  $O_2$  pour former de l'eau. C'est le transfert des ions  $H^+$  et des électrons vers la cathode qui va produire un **courant électrique continu** à partir du dihydrogène.

Cependant la tension électrique qui en résulte ne dépasse pas 0,7 V par cellule : il faut donc utiliser un grand nombre de cellules en série pour obtenir la tension requise.

Ainsi, le courant électrique produit par la pile est continu. Il est donc souvent nécessaire de placer en aval de la pile un **onduleur** permettant la transformation du courant continu en un courant alternatif, notamment lorsque l'installation est utilisée pour fournir du courant domestique.

Un des points critique, relatif à la construction de la pile, est de pouvoir contrôler de manière optimale l'approvisionnement et l'évacuation des composés alimentant chaque cellule (généralement de l'hydrogène et de l'air), ou devant être évacués (généralement de l'eau).



## Questions

### 1) Procédés de synthèse du dihydrogène

1.1. Pourquoi le dihydrogène n'est-il pas considéré comme une source d'énergie ?

1.2. En vous aidant des documents, citer les deux principaux procédés permettant de synthétiser du dihydrogène.

1.3. Pourquoi peut-on dire que l'une des réactions de synthèse est spontanée et l'autre forcée ?

### 2) Synthèse et chimie verte

2.1. En comparant les matières premières et les sous produits des synthèses des deux procédés présentés, indiquer quel procédé semble répondre à un (ou des) critère(s) de la chimie verte ? Citer ce (ou ces) critère(s).

2.2. Pourquoi le vaporeformage est-il actuellement préféré à l'électrolyse dans le cadre de la synthèse du dihydrogène ?

### 3) La pile à hydrogène

3.1. Pour l'environnement, quels sont les avantages d'une pile à combustible utilisant le dihydrogène par rapport à un carburant classique ?

3.2. Malgré ses avantages, quels sont les principaux inconvénients de la pile à hydrogène ? Quels sont les progrès à réaliser pour une plus large utilisation de la pile à combustible ?

3.3. Écrire la demi-équation de la réaction se produisant à l'anode en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

3.4. Écrire la demi-équation de la réaction se produisant à la cathode en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

3.5. Écrire l'équation globale de fonctionnement de la pile :

3.6. Une cellule élémentaire de pile à hydrogène fonctionne pendant la durée  $\Delta t = 192$  h et débite un courant d'intensité considérée constante  $I = 300$  A.

- Déterminer la quantité de matière de chacun des gaz réactifs nécessaire au fonctionnement de la cellule.

