

12/84

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1ed

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *Genie Chimique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Contribution à
L'étude des piles à
combustibles*

Proposé par : *M^{me}*
G. NEZZAL

Etudié par :
**Moulaï-Mostefa
Nadji**

Dirigé par :



PROMOTION : *Janvier 84*

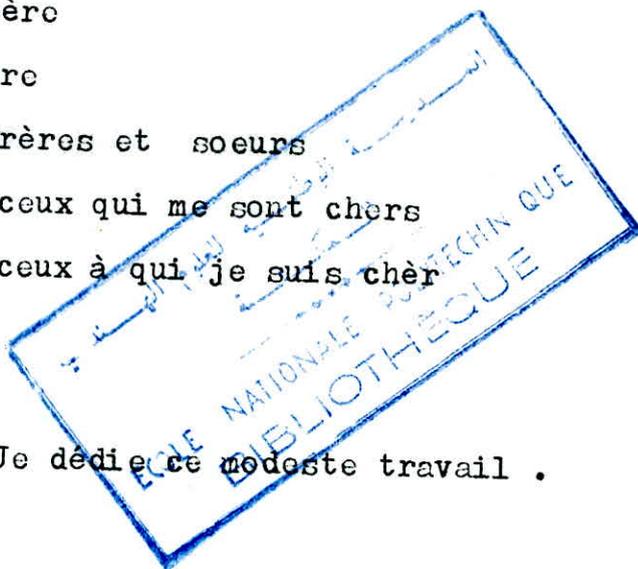
DEDICACES

- _ A mon père
- _ A ma mère
- _ A mes frères et soeurs
- _ A tous ceux qui me sont chers
- _ A tous ceux à qui je suis chère

Je dédie ce modeste travail .

NADJI

o/o/o/o/o/o/o/o/o/o/o/o/o/o/o/o



SOMMAIRE

PARTIE THEORIQUE

1/ Historique _ Introduction	1
2/ Etude theorique des piles electrochimiques	1
(piles à combustibles)	
2-1 /Introduction	1
2-2/ Thermodynamique electrochimique	1
2-3/ Phenomenes de polarisation	3
2-4/ Piles à combustibles et rendement de la combustion.....	4
2-5/ Caracteristiques physiques d'une pile	5
2-6/ La pile à combustible et la catalyse	8
2-7/ Phenomenes de diffusion.....	9
3/ Principaux types de piles à combustibles.....	11
3-1/ Pile à hydrogene.....	11
3-2/ Piles à hydrocarbures	11
3-3/ Piles à methanol.....	11
4/ Piles hydrogene- oxygene	13
4-1/ Introduction	
4-2/ Mecanismes rencontrés dans la pile....	14
4-3/ Electrodes utilisés.....	15
4-4/ Catalyseurs utilisés.....	16
4-5/ Principe de fonctionnement de la pile..	18
4-6/ Phénomènes aux electrodes.....	18
4-7/ Avenir de l'hydrogene.....	19
5/ Piles à combustibles dissous à basse temperature.....	20
5-1/ Introduction.....	20

5-1/ Introduction.....	20
5-2/ Choix du comburant.....	20
5-3/ Choix, du combustible.....	20
5-4/ Technologie des electrodes.....	22
5-5/ Catalyseurs employes.....	24
5-6/ Principe de fonctionnement de la pile..	25
5-7/ Mecanismes de fonctionnement des electrodes phenomènes aux electrodes ..	26
6/ Technologie des piles à combustibles ..	31
6-1/ Confection des electrodes..	31
6-2/ Realisation de batteries.....	32
6-3/ Accessoires de la pile ..	33
7/ Applications des piles à combustibles ..	36

PARTIE EXPERIMENTALE

8/ Determination de la composition du melange= electrolyte- combustible.	39
9/ Realisation des electrodes ..	44
9-1/ Electrode à combustible ..	44
9-2/ Electrode à oxygene ..	45
9-3/ Determination de la tension des electrodes. realisés= ..	47
1-0/ Etude cinetique des reactions d'electrodes ..	49
10-1/ Tracé des courbes de polarisation ..	49
10-2/ Influence de de la variaton de la vitesse de polarisation / ..	53
11/ Realisation de la pile ..	58

CONCLUSION

1. ISTORIQUE - INTRODUCTION -

Le sujet a été abondamment traité depuis une dizaine d'années dans les secteurs de la technique.

Les piles à combustibles constituent un procédé séduisant de transformation directe de l'énergie **chimique** en énergie électrique.

Le rendement que l'on puisse obtenir est généralement très supérieur à celui des autres générateurs.

(L'expression pile à combustible est une adaptation textuelle de "FUEL-CELL" et ont donné l'importance des études conduites par les Américains et les Britanniques.)

Les générateurs qui fonctionnent actuellement et dont on peut prévoir l'industrialisation dans un avenir relativement proche, utilisent l'air ou l'oxygène (à la positive ou cathode) et l'hydrogène (à la négative), il est donc indispensable de joindre à cette première classe d'appareils des systèmes assurant la conversion des hydrocarbures. Cette dernière opération peut s'effectuer avec des rendements élevés, elle nécessite l'emploi de catalyseurs, et sa technique est bien connue, au moins dans le cas de la production à grande échelle. Il existe des générateurs d'un type plus élaboré, consommant directement les Hydrocarbures. De telles piles à combustibles fonctionnent en laboratoire, mais il semble autant que l'on puisse se risquer à faire des pronostics, que l'industrialisation de ces modèles soit encore éloignée malgré les importants travaux en cours.

Lorsqu'ils aboutiront, la combustion électrochimique directe des Hydrocarbures sera chose possible et un rêve conçu par les pionniers d'électrochimie sera réalisé.

Il semble donc que l'on puisse prédire deux périodes dans l'industrialisation des piles à combustible ; celle des piles à Hydrogène de reformage, et celle des piles à combustion directe.

Que l'on considère l'un ou l'autre type de générateur, il est indispensable lorsque l'on se réfère aux applications industrielles courantes, que la puissance massique, le coût du Kilowatt et l'encombrement soient compétitifs, compte tenu des générateurs actuellement en service.

Il faut cependant noter que les recherches se sont poursuivies depuis plus d'une décade avec de très gros moyens et jusqu'à maintenant les chercheurs ne se sont jamais trouvés devant les problèmes insurmontables.

Il apparaît que, sans faire preuve d'un optimisme, on puisse se montrer confiants pour l'avenir.

PARTIE THEORIQUE

2. ETUDE THEORIQUE DES PILLES ELECTROCHIMIQUES

(A COMBUSTIBLES)

2-1. INTRODUCTION :

On appelle pile (ou cellule électrochimique) tout dispositif qui permet d'obtenir un courant électrique à partir d'une réaction chimique. Le système est formé par deux électrodes (le plus souvent métalliques) réunies par un ou plusieurs conducteurs électrolytiques.

2-2. THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE :

La thermodynamique, c'est l'étude des rapports entre phénomènes de la chaleur et ceux du mouvement.

La pile obéit strictement aux lois de la thermodynamique, elle n'en viole aucune, mais certaines n'ont pas d'emploi chez elle.

Pour décrire l'état énergétique d'un système, on définit les termes suivants :

- Energie interne = U ($U = W + Q$)
- Energie libre = F ($F = U - TS$)
- Enthalpie = H ($H = U + PV$)
- Enthalpie libre = G ($G = H - TS$)
- Entropie = S ($dS = SQ/T$)

Une bonne pile doit fournir autant que possible une tension électrique élevée et constante. Elle doit convertir en énergie externe utilisable, la plus grande fraction possible de l'enthalpie libre "G" de la réaction.

Dans la pratique, il n'est pas possible de convertir toute l'enthalpie réactionnelle en énergie électrique externe, car la résistance interne n'est pas nulle, aussi une certaine fraction de la tension électrique est dissipée par effet joule.

Dans une pile fonctionnant à pression constante. Si E représente la diminution d'énergie interne du système pendant la réaction globale, l'enthalpie réactionnelle.

$$H = E + P V$$

Une certaine quantité de chaleur $q = T \Delta S + q'$ sera libérée ou absorbée suivant la nature des corps initiaux et finaux, qui prennent part à la réaction ($T \Delta S$) et du chemin suivi pendant la réaction (q'). La quantité de chaleur (q') ne peut être convertie en énergie électrique, ce qui entraîne une augmentation ou diminution de la température au cours du fonctionnement suivant le signe de " q' ".

L'enthalpie " ΔH " et la quantité " $T \Delta S$ " dépendent seulement de la substance qui a réagi, mais en pratique " q' " dépend aussi des conditions de la réaction. En pratique c'est difficile de calculer la valeur totale de " q' ".

Dans ces conditions, la valeur absolue de la tension électrique U_{rev} est la suivante :

$$G = Z F U_{rev}$$

Théoriquement, il est possible d'obtenir, pour tout combustible des tensions électriques de 1 V ⁽¹⁾, mais elles dépendent de la température et de la nature du combustible utilisé. D'autres facteurs liés au choix de fonctionnement permettront néanmoins, d'obtenir des tensions électriques voisines des valeurs théoriques. En pratique, la chute interne de tension, à une densité de courant utile ne devrait pas excéder 20- 30 % de la tension électrique à circuit ouvert. Les

travaux de recherche effectués par les équipes de la cellule de recherche de

l'Institut de Recherches Scientifiques sur le Combustible et l'Énergie

Les principaux termes qui interviennent dans la chute interne de tension : sont les phénomènes de polarisation.

2.3. PHENOMENES DE POLARISATION :

2.3.1. Polarisation d'Activation :

Elle est le résultat du fonctionnement de la pile dans des conditions entraînant une convection partielle de l'enthalpie libre réactionnelle en chaleur.

La présence de catalyseurs est indispensable sur les électrodes, il doivent produire une adsorption chimique rapide du gaz, de façon à lui permettre de s'ioniser et réagir avec les espèces actives de l'électrolyte. En même temps, ~~ils~~ doivent réduire au minimum la perte d'enthalpie libre réactionnelle résultant de cette adsorption.

La surtension d'activation répond à l'équation de tafel =

$$\eta_a = a + b \log i$$

i = densité de courant
a et b = Constantes.

2.3.2. Polarisation de concentration :

Elle est reliée à la densité de courant par l'équation :

$$\eta_c = \frac{2,3 RT}{mF} \text{ Log } \frac{(i_L) - (i)}{(i_L)}$$

Où (i_L) est la densité de courant limité dépendant des propriétés de transport du système.

Pour une surface interne donnée, les électrodes ne doivent pas posséder des pores trop petits susceptibles de provoquer une polarisation excessive.

2.3.3 Polarisation de résistance :

La surtension s'écrit = $\zeta = I \cdot R$.

Elle dépend non seulement de la conductance de l'électrolyte, mais aussi de la formation sur électrodes de couches peu conductrices ou isolantes.

2.3.4. Polarisation de cristallisation :

Responsable d'une surtension supplémentaire du même type que la surtension de résistance.

2.3.5. Polarisation Chimique :

Résulte de ce que les dégagements des produits provoquent la formation d'une pile, et s'oppose à la réaction.

2.4. PILES A COMBUSTIBLES ET RENDEMENT DE LA COMBUSTION :

Un avantage particulier des piles à combustibles, par rapport aux classiques, est la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, est liée au rendement de la combustion. Le rendement théorique des piles est donné par la formule :

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

ΔG , ΔH et ΔS représentent les variations respectives, d'enthalpie libre, d'enthalpie, d'entropie correspondant à la réaction globale de combustion. Il est généralement voisin de 1. Le rendement pratique des piles est fonction du rapport entre la différence des **potentiels** " E" entre les deux électrodes, correspondant à une densité donnée, et l'écart entre les potentiels théoriques du combustible et de l'oxygène " E + h".

$$\zeta_{\text{Pratique}} = \frac{\Delta E}{\Delta E + h}$$

2.5. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES D'UNE PILE :

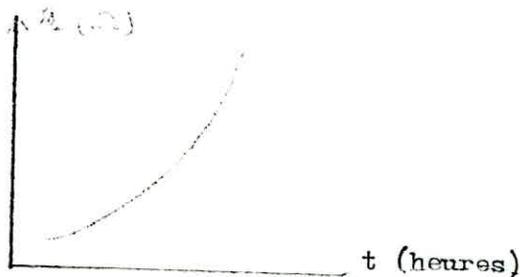
2.5.1. F.C.m d'une pile

La F.C.m d'une pile est sa caractéristique principale. Il s'établit entre chaque électrode et la solution une différence de potentiel (ddP), qui est au fait la somme de plusieurs termes représentant les "ddP" localisées aux interphases de la chaîne. Sa mesure se détermine aisément par la méthode classique d'apposition utilisant des piles étalons.

2.5.2. Resistance interne de la pile :

La résistance interne de tout générateur est intéressante puisqu'elle représente un goulot d'étranglement dans le débit du générateur. Elle dépend de la résistance des électrodes et de celle de l'électrolyte, elle est d'autant plus faible que les électrodes sont conductrices et volumineuses.

Elle croit en charge



A la fin de la décharge, elle est d'autant plus élevée qu'au début par suite des phénomènes de polarisation et une diminution de la concentration en réactifs.

2.5.3. Tension d'une pile :

C'est une caractéristique principale des piles. La tension étant déterminée par les réactions électrochimiques qui s'effectuent dans la pile, est relativement constante.

Cependant, elle varie pendant la décharge d'après les changements qu'apportent les réactions électrochimiques qui ont eu lieu au sein de la pile.

La tension est la résultante de trois grandeurs :

La F. C. m, l'intensité, la résistance interne.

Elle est donnée par la formule classique :

$$V = E - r I$$

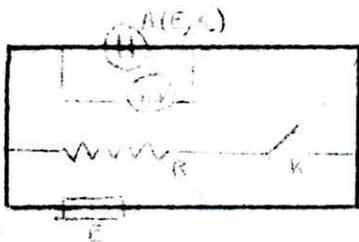
2.5.4. Tension en décharge :

Supposons la décharge à intensité constante, la tension¹ va varier au cours de la décharge :

$$V = E - r I = R I$$

R = Résistance de décharge du circuit.

Elle est mesurée d'après le schéma électrique suivant :



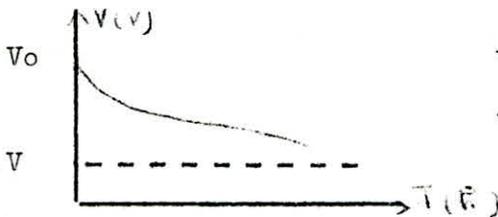
A = Pile

R = Résistance de décharge

K = Interrupteur

E = Enregistreur.

Les courbes dans le cas d'une décharge continue, ont l'allure suivante :



$$V_0 = F \cdot e \cdot m$$

V = Tension d'arrêt imposée à la décharge.

2.5.5. Capacité d'une pile :

C'est la quantité maximale d'électricité que peut fournir une pile, dans des conditions données d'intensité et de temps définis par convention.

Elle s'exprime en A - h, elle varie avec plusieurs facteurs notamment :

- Intensité de décharge
- Matières actives susceptibles d'intervenir
- La température
- La concentration des électrolytes.

La capacité est donc une quantité d'électricité et non une quantité d'énergie. Elle est donnée par la formule suivante :

$$Q = i \cdot t = \frac{\bar{V}}{R} \cdot t$$

i = Courant traversant la pile

L = Temps

R = Résistance de la décharge

\bar{V} = Tension moyenne de décharge

$$\bar{V} = \frac{E_i \cdot dt}{dt} = V_0 + V_i + \dots + V - \frac{V_0 - V}{2}$$

2.5.6. Energie électrique débitée :

Elle est calculée à partir de la capacité, on l'exprime en Watt-heure. Elle est donnée par la formule suivante :

$$E (W.h) = Q (A.h) \bar{V} (v)$$

2.5.7. Puissances électriques :

1 - Puissance fournie par une pile

$$P = E \cdot I \quad \text{exprimée en (Watt)}$$

2 - Puissance consommée par le circuit extérieur :

$$P_p = V I$$

3 - Puissance consommée dans la pile

$$P_r = r I^2$$

Le bilan d'énergie :

$$P = P_c + P_I$$

$$EI = VI + r I^2$$

Le rendement de la pile est défini comme le rapport entre la puissance consommée et la puissance délivrée

$$\eta = \frac{P_c}{P} = \frac{VI}{EI} = \frac{V}{E} = \frac{E - r I}{E}$$

2.5.8. Indices de fin de décharge d'une pile :

C'est bien entendu, la tension qui est avant tout l'indice principal, car la décharge est la cause de sa disparition.

Il ne faut pas confondre E_m et tension en décharge.

Un autre indice parmi les plus précieux, est la variation de la densité d'électrolyte. Encore faut-il qu'on soit dans le cas d'un électrolyte à densité variable, mais il faut savoir encore interpréter les cas particulier, les anomalies, les décalage, les fraudes et les secures.

2.6. LA PILE A COMBUSTIBLE ET LA CATALYSE :

Pour que la combustion froide se produise au sein d'une pile, il faut que les électrodes aient le pouvoir catalytique.

2.6.1. Catalyse électrochimique (ou électrocatalyse) :

L'électrocatalyse est similaire à la catalyse hétérogène. La première différence entre ces deux phénomènes est l'effet du potentiel d'électrode qui peut changer la vitesse des espèces intermédiaires faisant intervenir le transfert de charges et l'énergie d'adsorption, et ainsi la concentration des réactifs intermédiaires.

Un autre effet peut être considéré est le solvant, qui peut retarder la vitesse de réaction et prendre part à la réaction.

Donc les processus d'électrodes sont nécessairement des réactions hétérogènes, dans lesquelles la variable intensive du potentiel ou du champ est impliquée et affectée :

- Energie libre d'adsorption des réactifs.
- Energie d'adsorption des intermédiaires.
- Energie libre d'activation.

Le terme électrocatalyse est appliqué à toutes les oxydations et réductions électrochimiques faisant intervenir la chimisorption des intermédiaires à l'électrode, où les effets de la dissociation catalytique spécifique sont fortement liés aux processus de transfert de charges électrochimiques.

2.6.2. Catalyseurs :

L'électrocatalyse est un phénomène de surface, tout se passe comme si les seuls atomes superficiels du solide avaient un effet catalytique, la structure même de ce dernier n'intervient pas directement.

L'étude de la chimisorption a conduit à la notion de "sites" qui constituent les centres actifs de la catalyse.

Comme la vitesse de réaction dépend du nombre de sites, donc de la surface spécifique du catalyseur. Pour cette raison elle fait appel à des catalyseurs à grande surface spécifique.

2.8. PHENOMENES DE DIFFUSION

La diffusion est la migration d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée, vers une autre région où sa concentration est moindre.

Cette migration peut avoir lieu :

- Soit sous l'influence du mouvement Brownien, ou dit qu'on a affaire à la diffusion moléculaire.
- Soit sous l'influence de turbulence à l'intérieur du fluide, ou parle alors de diffusion turbulente.

3. LES DIFFÉRENTS TYPES DE PILES A
COMBUSTIBLES

Il est possible de mettre en oeuvre, dans une pile des combustibles divers et ce ci dans des conditions diverses d'électrolyte, d'électrodes et de température.

3.1. PILES A HYDROGENE :

L'oxygène et l'hydrogène sont réactifs à la température ambiante et l'on peut réaliser des piles à basse température. Aux hautes températures on se heurte à des difficultés liées à l'électrolyte, il serait impossible de dépasser 250° C.

3.1. PILES A HYDROCARBURES :

La faible réactivité électrochimique est ici un handicap. La meilleure solution trouvée, consiste à réaliser des piles à moyenne température, utilisant comme électrolyte de l'acide phosphorique, et comme catalyseur du platine/

3.2. PILES A METHANOL :

La méthanol est réactif à basse température sur du platine et a haute température sur du nickel. C'est le seul alcool qui peut être oxydé totalement. Il peut être introduit à l'état dissous dans l'électrolyte.

3.3. PILES A HYDRAZINE

3.4. AVENIR DES HYDROCARBURES EN ALGERIE.

Les hydrocarbures sont les principaux constituants du pétrole brut ainsi que du gaz naturel.

L'Algérie est un pays producteur du pétrole, et du gaz naturel ainsi que leurs dérivés, et compte par la suite développer sa pétrochimie du gaz naturel qui est une richesse à long terme.

Dans ce contexte, les hydrocarbures en Algérie constituent le meilleur compromis : Prix - disponibilité et on peut espérer un avenir pour les piles à combustibles.
(hydrocarbures).

4. II-) ILES HYDROGENE OXYGENE

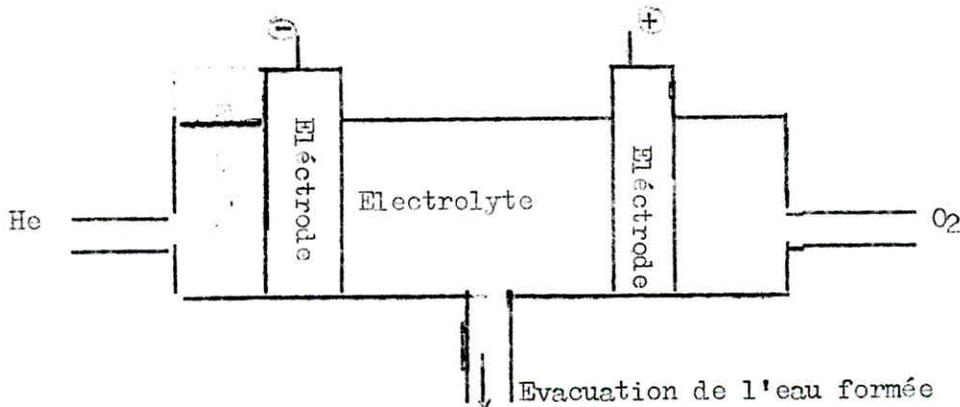
4.1. INTRODUCTION :

Depuis quelques années on constate un intérêt croissant pour les piles à combustibles en vue de leur utilisation comme générateurs futurs d'énergie électrique.

Parmi ces types, nous essayerons d'étudier de plus près la pile à basse température fonctionnant à l'hydrogène et l'oxygène.

Dans cette pile on met en contact l'hydrogène et l'oxygène, pour les combiner à l'aide de dispositifs convenables en produisant d'une part de l'eau et d'autre part du courant électrique.

Il nous semble utile de considérer un schéma général de principe de la pile : Hydrogène - Oxygène.



Cette figure a pour but de poser l'ensemble des questions et des problèmes rencontrés dans la réalisation d'un tel dispositif. Par les canalisations, on apporte d'une part l'hydrogène, d'autre part l'oxygène sur chacune des électrodes qui, avec le milieu électrolytique, composent l'élément essentiel de la pile.

On peut assimiler la pile complète à deux demi-circuits de nature différente : la première partie assure la circulation des électrons, tandis que la deuxième permet celle des ions. La jonction entre ces deux demi-circuits est assurée par les électrodes.

4.2. MÉCANISMES RENCONTRES DANS LA PILE :

On peut concevoir la pile à combustible comme un dispositif où la matière est séparée sur une des deux électrodes en deux parties : l'électron qui doit suivre le chemin de demi-circuit extérieur, et la partie restante, la partie ionique qui circule dans le demi-circuit, conducteur ionique vers l'autre électrode pour s'unir de nouveau avec l'électron.

Cette image permet de voir que l'essentiel dans la réalisation d'une pile à combustible est l'aptitude de ce dispositif à séparer les électrons et à les obliger à passer par un chemin forcé (circuit extérieur) avant de pouvoir réaliser le transfert de charges donnant un produit chimique différent de celui qui existait au départ. Le trait qui distingue une pile à combustible des autres générateurs électrochimiques est la possibilité qu'a la pile de faire ces transformations chimiques aussi longtemps que les mêmes matières combustible et comburant restent disponibles. En dehors de ce circuit essentiel assurant la transformation des produits chimiques et la production du courant, il est bon d'examiner les autres circulations dans la pile pour pouvoir saisir la complexité du problème.

La réaction globale de la pile hydrogène oxygène se déroule en différentes étapes, impliquant les mécanismes physique, chimique, électrique dont les cinétiques sont très complexes.

L'hydrogène et l'oxygène se présentent sous forme gazeuse au niveau des électrodes et subissent une transformation pour se retrouver sous forme condensée, tant par adsorption sur les électrodes qu'en combinaison dans l'électrolyte. Au niveau des électrodes, la production d'eau influencera localement, les différences de concentration qui accompagnent la réaction doivent être égalisées en facilitant la diffusion, toutefois il faut éliminer l'eau formée.

4. ELECTODES UTILISEES - ELECTRODES A GAZ :

Il y a un point particulier que nous rencontrons dans toutes les piles où les réactifs sont amenés sur les électrodes sous forme gazeuse. L'électrode est un corps poreux, n'empêche pas les gaz de la traverser, c'est l'électrolyte liquide qui s'oppose au passage des gaz grâce aux forces capillaires, qui viennent essentiellement de la tension superficielle et interfaciale du liquide et leur valeur dépend du diamètre des pores envahis. Donc il faut dans la partie remplie de gaz, l'électrode donne toute facilité à l'arrivée du gaz et que du côté électrolyte, le liquide trouve la même facilité pour son mouvement au sein de la pile.

Pour éviter d'une part, des pertes de gaz et, d'autre part l'envahissement par l'électrolyte du compartiment gaz, il est nécessaire que cette surface de séparation reste dans l'électrode poreuse.

Des solutions ont été apportées pour améliorer ce point délicat, en particulier l'existence d'électrodes double couche où la couche de pores fins est tournée vers l'électrolyte. Ce système apporte certes une amélioration, il est de nature à supprimer les gros pores pour lesquels le gaz bullerait dans l'électrolyte.

4. 1. Réalisation du centre de recherche de la compagnie générale d'électricité (France) :

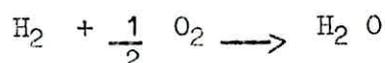
Ils ont proposé de décrire l'électrode du type :

NICKEL - Argent. Donc ils ont cherché une électrode mécaniquement et chimiquement résistante et un bon conducteur d'électrons.

La préparation de cette électrode ressort des techniques de la métallurgie des poudres. Les grains de NICKEL et de composé dans des matrices, frittés sous atmosphère neutre, puis sous hydrogène à des températures basses,

L'électrode obtenue est un corps poreux solide, ayant une résistance mécanique pour supporter la pression du gaz. Cette électrode s'est révélée, être électrode pouvant être utilisée comme électrode à oxygène ou à hydrogène.

Elle est catalyseur de la réaction :



Qui est au fond la réaction globale de la pile hydrogène, oxygène.

Les principales caractéristiques de cette électrode sont :

- L'électrode ne comporte pas de catalyseur
- Utilise du gaz de commerce, qui ne nécessite pas de purification préalable.
- Supporte des impuretés
- Absence d'effet néfaste sur l'électrode en cas de pannes d'alimentation.
- Longue durée de vie des électrodes.
- Une pile comportant deux électrodes identiques donne une densité de courant de $50 \text{ m}^1/\text{Cm}^2$ avec une tension aux bornes de $750 \text{ m}^{(2)}$ à la température ambiante.

La température de fonctionnement des piles dépend de leur dimension. Plus elle sont volumineuses, plus elle peuvent avoir une température de fonctionnement élevée.

CATALYSEURS UTILISES POUR LES PILES HYDROGENE -

CHIMIE :

4 - 1. Catalyseurs pour les électrodes à Hydrogène :

a) Oxyde de manganèse (MnO). :

Obtenu par décomposition du nitrate manganéux sous hydrogène. Si on effectue cette décomposition dans l'air, on obtient MnO_2 .

L'expérience a montré que seul MnO est actif vis à vis de l'oxydation de l'hydrogène.

b) Hydroxyde Ferrique ($\text{Fe}_2 \text{O}_3$) :

Les résultats obtenus avec cet oxyde sont peu reproductibles et surtout peu stable dans le temps. Les performances disparaissent après quelque heures de fonctionnement.

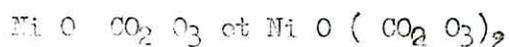
c) Molybdate de cobalt ($\text{MoO}_4 \text{Co}$)

Une solution de paranolybdate d'ammonium et une solution de nitrate de cobalt sont préparés séparément. On impregne successivement l'électrode avec les deux solution.

4.1.2. Catalyseurs pour électrode à oxygène :

a) Oxydes mixtes (Ni Co)

L'optimum de rendement correspond aux deux composés



La durée de vie est actuellement plus basse qu'avec l'activation classique, mais les électrodes sont régénérables par simple recuit à 350°C qui décompose $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formé

b) Oxydes de manganés :

Les deux composés MnO et MnO_2 donnent d'assez bon résultats partant de MnO_2 les performances diminuent en même temps que la conductibilité électrique. Par contre MnO se montre assez actif, bien que sa conductibilité soit basse.

c) D'autres oxydes : Qui ont trouvés des applications :

TiO₂, Ru O₂, Oxydes perovskite.

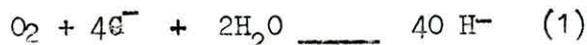
d) Metal- Composés Metalloides:

Une variété de ces composés a récemment bénéficié d'une considérable recherche à cause de leurs propriétés attractives : Haute température de fusion, grande dureté, résistance à la corrosion, grande conductivité électrique.

Les sulfides et thiospinels de métaux de transition ont été choisis à cause de leur activité électrocatalytique

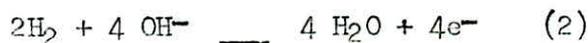
4.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT :

La pile fonctionne en sens inverse de l'électrolyse de l'eau à l'électrode positive (cathode), ou fournit de l'oxygène comme comburant et grâce à la catalyse et l'on obtient :

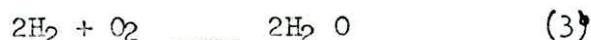


et ce ci en milieu basique.

À l'électrode négative, les ions d'oxyde rencontrent l'hydrogène, en donnant la réaction suivante :



La réaction globale de combustion sera :



PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES :

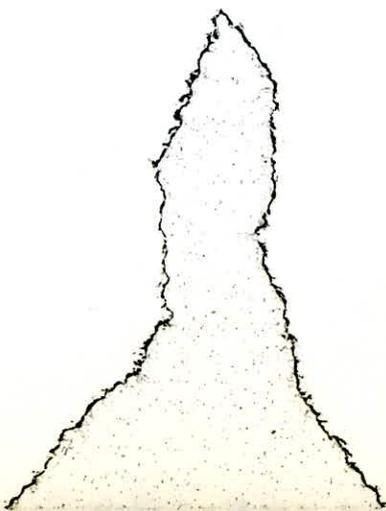
Les électrodes poreuses sont le siège de phénomènes complexes. Le gaz tout en pénétrant par les pores libres de liquide dans l'intérieur de la couche de travail de l'électrode, se dissout dans un film vers la surface du métal, est adsorbé par cette surface.

Il se produit ensuite une ionisation du gaz adsorbé, accompagné d'une génération d'énergie électrique. Les produits de la réaction à l'électrode passent par diffusion suivant le film d'électrolyte à partir de la couche de travail de l'électrode.

Pour assurer un fonctionnement efficace des électrodes poreuses à diffusion de gaz, il faut choisir la porosité adéquate des électrodes utilisées garantissant les conditions optimales de fonctionnement.

4.7. AVENIR DE L'HYDROGENE :

Une extension intermédiaire relativement simple consiste à extraire l'hydrogène d'un corps qui en contient par des procédés appelés : Conversion, craquage, ou reformage, l'hydrogène paraît être pour l'avenir un moyen commode de stocker et de distribuer l'énergie nucléaire.



5. "PILE A COMBUSTIBLE DISSOUS"

A BASSE TEMPERATURE

5.1. INTRODUCTION :

L'emploi de combustibles liquides dans une pile directe est une solution très attirante pour les applications pratiques :

- Facilité de stockage et de manutention des combustibles, disponibilité quasi-immédiate de l'énergie.

Le combustible le plus réactif à basse température à l'heure actuelle est le méthanol, qui représente en outre le meilleur compromis :

- Prix - réactivité.

Ce type de piles émerge progressivement des laboratoires de recherche, et vont dans les prochaines années jouer un rôle important à l'échelle industrielle.

5.2. CHOIX DU COMBURANT :

Dans tous les types de piles à combustible, on peut amener le comburant à la cathode sous forme soit :

- D'oxygène élémentaire
- De mélange gazeux oxygéné (air)
- De composés chimiques oxygénés.

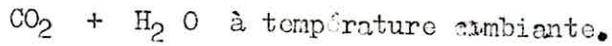
Le choix de l'air comme comburant n'est pas définitif. Selon le type d'application, on peut choisir l'un ou l'autre comburant.

5.3. CHOIX DU COMBUSTIBLE :

En dehors des facteurs économiques, d'autres facteurs influent sur le choix de ces combustibles.

Sur la base de ces considérations et des facteurs économiques, le combustible retenu est le méthanol, produit national.

Le méthanol est par ailleurs un des rares combustibles carbonés subissant une oxydation totale en :



Le méthanol utilisé dans plusieurs milieux, présente des avantages et des inconvénients qui se résument ainsi.

COMBUSTIBLE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Méthanol (Milieu basique)	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne réactivité - Selectivité possible des catalyseurs anodiques et cathodiques - Oxydation totale - Faible toxicité 	<ul style="list-style-type: none"> - Carbonatation de l'électrolyte - Tension de vapeur élevée
Méthanol (Milieu acide)	<ul style="list-style-type: none"> - Elimination facile de CO_2 - Oxydation totale - Faible toxicité 	<ul style="list-style-type: none"> - Réactivité plus faible - Réactivité sur les catalyseurs cathodiques. - Tension de vapeur élevée

Etant donné le handicap de la neutralisation progressive de l'électrolyte. Le combustible sera mis en oeuvre en milieu acide. Par ailleurs, il existe une production nationale d'acide sulfurique, et phosphorique.

5.4. TECHNOLOGIE DES ELECTRODES :

Les performances d'une pile dépendent en majeure partie des qualités de chacune des deux types d'électrodes, anode et cathode. Les qualités technologiques communes exigibles à la fois de l'anode et de cathode sont :

- Bonne conductibilité électronique.
- Bonne résistance mécanique.
- Matériaux constitutifs stables chimiquement.
- Matériaux résistant à la corrosion aux potentiels et PH de travail envisagé.
- Stabilité du catalyseur employé.

5.3.1. Electrodes à oxygène :

5.4.1. Electrodes en charbon végétal poreux :

De telles électrodes fabriquées en dimensions 190 X 145 mm (3) adaptées au fonctionnement des piles à combustible. L'épaisseur est de 20 mm.

Ces électrodes ont une très faible pression de bullage, et donc par conséquent, elle nécessitent un hydrophobage.

L'hydrophobe retenu et qui est stable en présence du méthanol est : Le polystyrène. L'avantage de ce type d'électrode réside dans l'emploi d'un matériau universellement répandu, et dans la faible pression d'oxygène nécessaire au fonctionnement.

5.3.1.2. Electrodes en charbon de craquage d'hydrocarbures :

Ce type d'électrode permet de supprimer un des inconvénients de l'électrode précédente : l'épaisseur. Le principe de sa fabrication réside dans le dépôt sur une surface catalytique de carbone obtenu par craquage de hydrocarbures à haute température.

Le principe de sa fabrication réside dans le dépôt sur une surface métallique catalytique, de carbone obtenu par décomposition catalytique d'hydrocarbures.

Les toiles métalliques ont été retenues comme supports et une méthode particulière a été mise au point. Le chauffage du support est réalisé par effet joule. Les toiles métalliques sont soigneusement dégraissées puis recouvertes d'un dépôt de Nickel par électrolyse qui sort de catalyseur pour le craquage.

Les toiles métalliques utilisées sont généralement en acier(4). Les avantages de ce type d'électrode sont dus à la toile métallique permettant une collecte facile du courant, prix de revient faible, disponibilité des matériaux. Les inconvénients principaux résident dans la faible résistance mécanique du charbon.

5.4.1.3. Electrodes Métalliques frittées :

Les matériaux employés sont le nickel et l'argent actif, le nickel assure la solidité mécanique de l'ensemble.

L'électrode considérée possède deux couches distinctes :

- Une couche catalytique (Ni-Ag) avec diamètre de pores importants, les pores étant réalisés par addition au mélange, un solide volatil (méthyl ou éthyl cellulose).
- Une couche d'arrêt à pores beaucoup plus fins, réalisée à partir de nickel pur.

Pour la préparation de l'électrode composite (voir pile oxygène - hydrogène - réalisation de la compagnie de France).

L'inconvénient de ce type d'électrode réside dans la pression d'oxygène élevée nécessaire, qui exige une résistance mécanique suffisante.

5.2. ELECTRODES A COMBUSTIBLE (METHANOL) :

Le principe est de réaliser des électrodes platinées pour méthanol, deux méthodes peuvent être utilisées.

5.3.1. Méthode électrochimique :

Cette méthode a été appliquée pour déposer du noir de platine sur des disques. Les premiers supports employés ont été des disques de Nickel préalablement rhodiés, mais pour éviter la corrosion du Nickel sous-jacent par la solution chloroplatinique servant de bain d'électrolyse, les supports choisis ont été des disques de graphite.

5.3.2. Méthode chimique :

Elle consiste à imprégner les supports poreux d'acide chloroplatinique, puis à les réduire dans un courant d'hydrogène de façon à réduire l'acide chloroplatinique en platine.

5.4. CATALYSEURS EMPLOYES DANS LES PILES A COMBUSTIBLE DISSOUS :

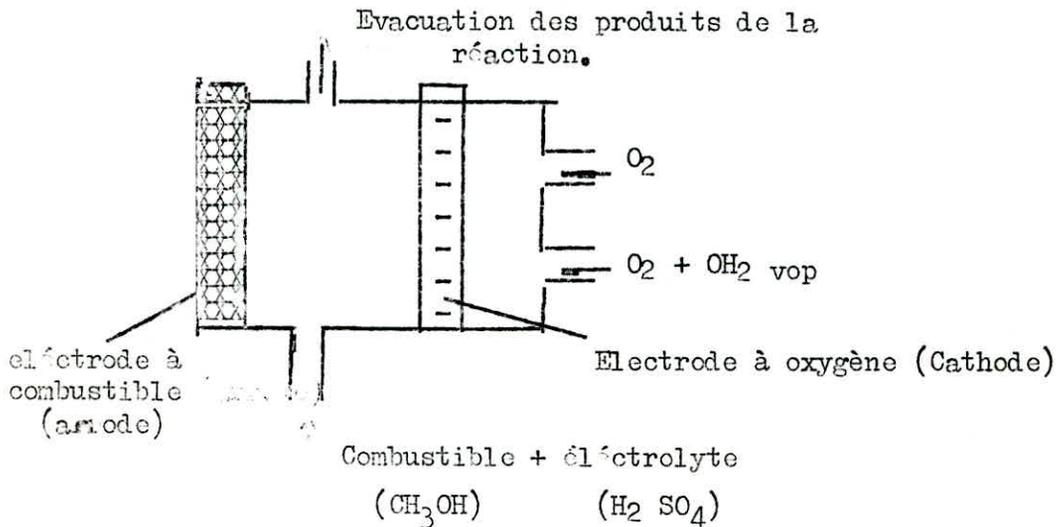
Les catalyseurs employés doivent remplir les conditions suivantes, ne pas s'oxyder ou se réduire aux potentiels respectifs de fonctionnement des électrodes, et avoir une bonne activité catalytique aux potentiels considérés. En principe, leur nombre est limité et les catalyseurs les plus couramment utilisés sont les métaux nobles, et les métaux de transition (groupes I et VIII). Les métaux de transition ne posent aucun problème de prix et de disponibilité, mais ne donnaient pas les performances données par les métaux nobles.

Les métaux nobles sont coûteux et rares, et par conséquent, il est souhaitable de limiter au maximum les quantités employées.

Cette simple comparaison, montre que tout développement des piles sera obligatoirement limité, si l'on ne parvient pas à remplacer les métaux nobles par descatalyseurs disponibles.

5.7. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PILE :

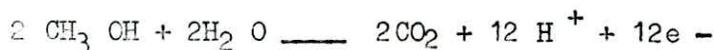
L'élément de pile est formé par l'association de deux électrodes, l'une à comburant sur laquelle s'effectue la réduction cathodique, l'autre à combustible sur laquelle s'effectue une oxydation anodique, on peut représenter la pile par le schéma suivant :



- A la cathode = Réduction cathodique de l'oxygène.



- A l'anode = Oxydation anodique du méthanol =



La réaction globale d'oxydo - réduction s'écrit =



Dans tous les cas, la polarisation de ce type d'électrode par rapport à son potentiel théorique reste importante et demeure fonction de la bonne réalisation du contact aux interphases.

L'emploi de l'air, indispensable pour un fonctionnement économique, accroît notablement cette polarisation, et exige certaines précautions, si l'on veut éviter un engorgement des microcanaux

5.6. MECANISME DE FONCTIONNEMENT DES ELECTRODES : PHENOMENES AUX ELECTRODES.

Le mécanisme de fonctionnement de telle électrodes est complexe puisque le processus électrochimique implique les étapes suivantes :

- Etapes électrochimiques (transfert de charges)
- Etapes d'arrivée ou de départ des réactif par diffusion (transfert de masse)
- Phénomène d'adsorption ou de désorption des réactifs produits.

Comme cela est fréquemment effectué en électrochimie, nous négligeons tout d'abord les phénomènes d'adsorption et établirons les équations de vitesse en tenant compte uniquement de la composition entre les étapes de diffusion et les étapes de transfert de charges.

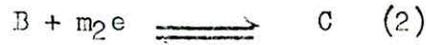
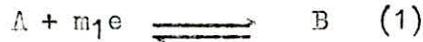
L'analyse présentée s'efforcera de répondre à deux problèmes cinétiques principaux :

- Prévoir la forme de courbes intensité - potentiel.
- Evolution des concentrations des réactifs ou produits en fonction du temps.

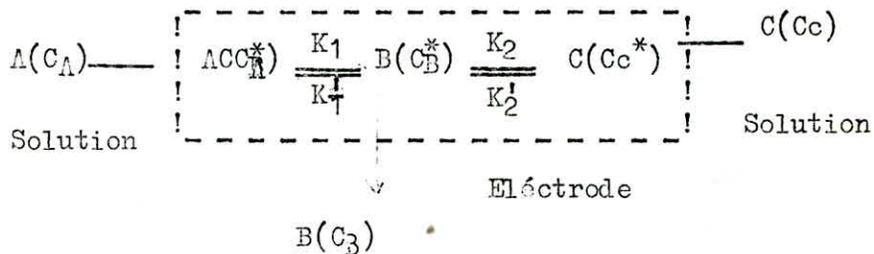
5.3.1. Schémas réactionnels et analyse des courbes I.V :

a) Schéma réactionnel et équation de la courbe I-V

Considérons les deux équations :



Le schéma réactionnel en supposant égales les diverses constantes de diffusion, peut être symbolisé comme suit :



Les équations de vitesse s'écrivent :

$$- \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = K_1 C_A^* - K_1' C_B^* = m(C_A - C_A^*) \quad (1)$$

$$- \frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -K_1 C_A^* + (K_1' + K_2) C_B^* - K_2' C_C^* = m(C_B - C_B^*) \quad (2)$$

$$- \frac{1}{S} \frac{dN_C}{dt} = -K_2 C_C^* + K_2' C_C^* \quad (3)$$

$$\text{d'où } i = -F m_1 (K_1 C_A^* - K_1' C_B^* + m_2 (K_2 C_B^* - K_2' C_C^*)) \quad (4)$$

La densité de courant "i" est comptée positivement pour une oxydation, négativement pour une réduction.

Si l'on considère le cas où l'oxydant est seul en solution, on obtient pour le courant cathodique l'expression suivantes :

$$i_{\text{cath}} = \frac{id_A \left[1 + \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \frac{K_2}{m} + \frac{K_2'}{m} \right]}{\left(1 + \frac{m_1}{K_1} + \frac{K_1'}{K_1} \right) \left(1 + \frac{K_2}{m} + \frac{K_2'}{m} \right) - \frac{K_1'}{K_1} - \frac{K_2}{m}}$$

On raisonne de la même manière pour le courant anodique.

b) Influence de l'adsorption :

Il est nécessaire de modifier les schémas réactionnels, en tenant compte des effets d'adsorption. On peut formuler certaines hypothèses : Celle d'une vitesse limitative, qui peut être vérifiée par l'existence de paliers d'intensité comparables à celles de diffusion en électrochimie.

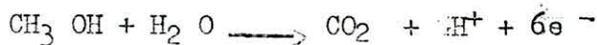
5.6.2. Phénomène aux Electrodes :

5.6.2.1. Electrode à combustible :

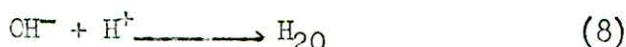
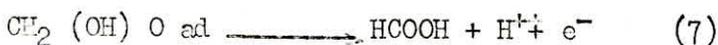
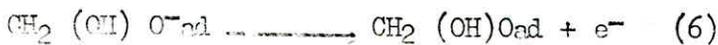
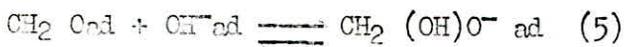
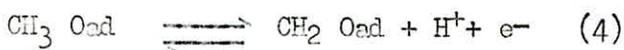
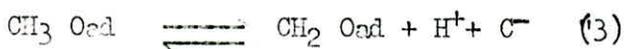
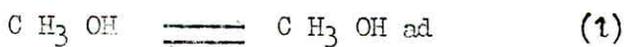
"Pavella" est la première à avoir mise en évidence expérimentalement l'adsorption du méthanol sur du platine.

L'oxydation anodique du méthanol sur du platine a été trouvée en avançant à travers, la formation d'intermédiaires : (formaldéhyde, l'acide formique), avec le produit final.

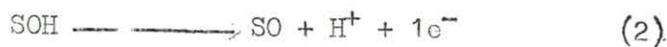
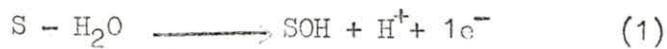
L'oxydation du méthanol en milieu acide, conduit à la formation du dioxyde de carbone selon la réaction :



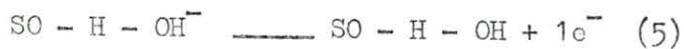
Plusieurs mécanismes ont été proposés. BAGOTZKY propose le schéma du mécanisme de dissociation pour les solutions alcalines



D'après les hypothèses de Langmuir le 1er électron de transfert peut limiter la vitesse de réaction.



A celle-ci on peut ajouter les étapes suivantes :



(S étant un site à la surface d'électrode.)

6. TECHNOLOGIE DES PILES A COMBUSTIBLES -

6.1. CONFECTION DES ELECTRODES :

Une fois mise au laboratoire, les électrodes doivent être assemblées dans des modules de batteries. Il faut donc constituer des assemblages compacts de façon à atteindre le rapport poids - puissance le plus faible possible.

Le mode d'assemblage choisi doit remplir les multiples fonctions

- Favoriser l'apport des réactifs gazeux épurés!
- Permettre l'apport des ions et des espèces dissoutes qui concourent à la réaction électrochimique.
- Permettre l'élimination des produits de la réaction.
- Permettre la collecte avec le minimum de perte.
- Evacuer l'énergie thermique résultant des défauts de réversibilité de la réaction des pertes par effet joule, (ci-joint) un schéma d'assemblage.

6.1.1. Performances des électrodes :

Deux facteurs de performances interviennent dans le choix d'une électrode à côté des facteurs techniques.

La qualité de l'électrode, traduite par les courbes intensité - potentiel, la stabilité des performances au cours du temps.

Une tenue en endurance de l'ordre de plusieurs milliers d'heures est indispensable avant d'envisager une utilisation industrielle des piles. On peut dire en général, pour un même potentiel les densités de courant sont à diviser par deux lorsqu'on substitue l'air à l'oxygène.

6.1.2. Forme des électrodes :

Nous résumons les avantages et les inconvénients des différents types d'électrodes à utiliser, dans le tableau suivants :

ELECTRODES	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Circulaires	- Usinage facile	- Circulation des fluides hétérogène. - Surface inutilisée plus importante.
Quadrangulaires	- Circulation des fluides homogène. - Possibilité de circulation croisée	- Usinage plus difficile.

6.2. REALISATION DES BATTERIES :

L'objectif est ici d'assembler d'une manière compacte et légère, un certain nombre de piles élémentaires qui seront interconnectés en série, ou en parallèle, pour donner la puissance recherchée sous une tension convenable.

Les matériaux retenus pour ce genre d'assemblage doivent être de faible densité, être isolants électriques, résister à la corrosion.

Les composés organiques semblent répondre à ces critères tels que :

Le polyméthacrylate de méthyle, résines etc

6.2.1. Pertes internes de la batterie :

6.2.1.1. Pertes électriques :

La faible tension pratique fournie par une pile 0,8 à .IV (6) se voit réduite en charge. Plusieurs facteurs peuvent intervenir :

- Dans l'espace interélectrodes :
 - . Résistivité de l'électrolyte.
 - . Ecartement des électrodes.
- Dans les électrodes :
 - . Résistivité du matériau.
 - . Distance que doit parcourir le courant

6.2.1.2. Pertes en combustible :

Parallèlement aux pertes par échauffement électrique de la pile, les diverses pertes directes de combustible n'ayant pas participé à la combustion anodique provoquent une baisse de rendement.

- Pertes par évaporation.
- Oxydation du combustible sur la cathode.
- Décomposition spontanée du combustible.

6.3. ACCESSOIRES DE LA PILE :

Les associés aux blocs de piles ont pour but d'assurer leur fonctionnement correct en continu.

6.3.1. Alimentation des électrodes :

6.3.1.1. Alimentation en combustible :

L'alimentation la plus simple consiste à amener devant l'électrode le mélange électrolyte - combustible, pri-

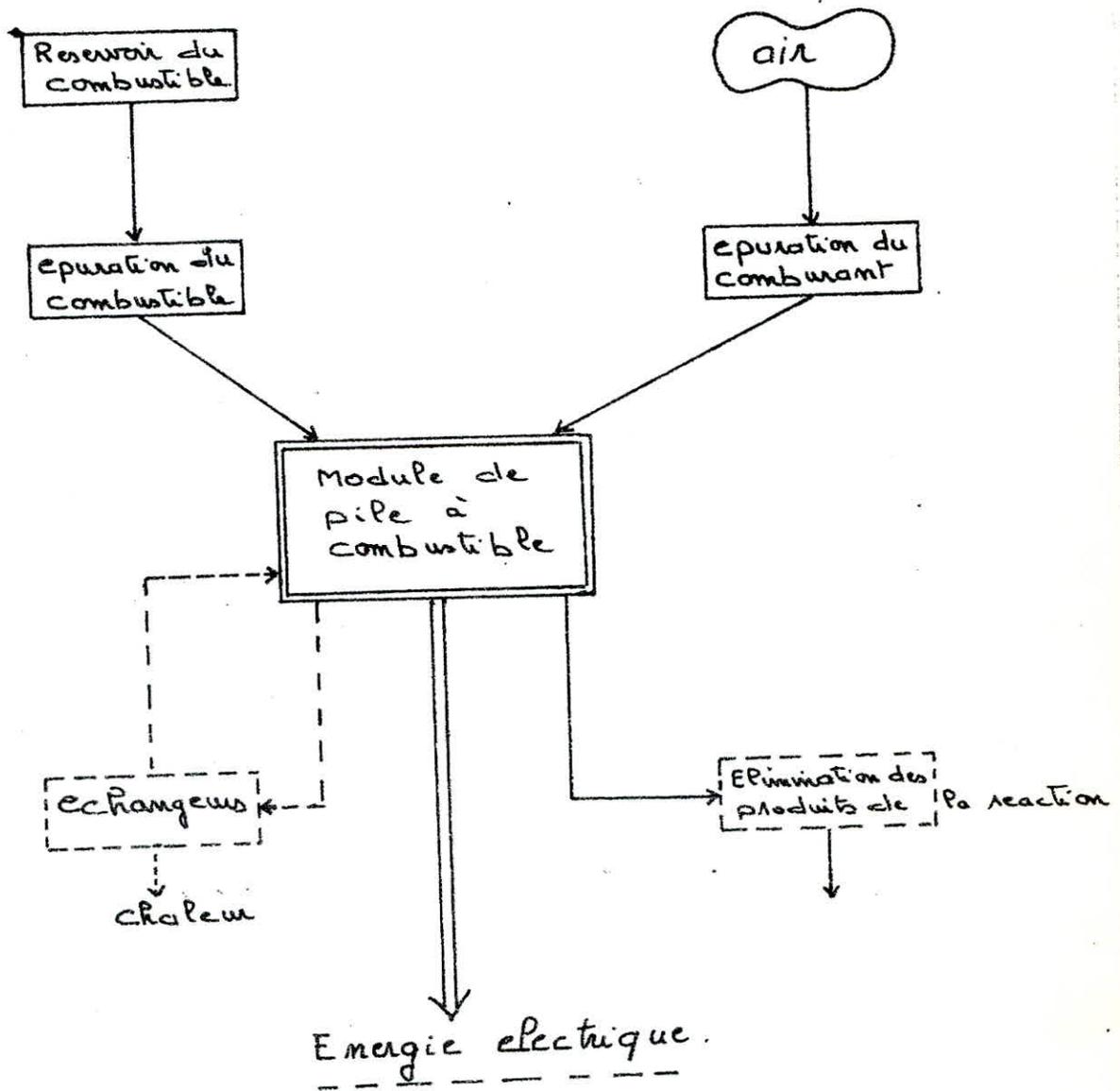


Schéma d'assemblage d'un module de pile à combustible.

préparé dans les proportions convenables, soit l'injection de combustible. Les modes d'alimentation choisis diffèrent selon la nature du combustible. Dans le cas du méthanol/base, l'électrolyte est neutralisé par le CO₂ de combustion, l'alimentation par le mélange combustible électrolyte est préférable.

6.3.1.2. Alimentation en comburant :

Dans le cas de pile employant l'oxygène, ce dernier est amené devant l'électrode sous faible pression pour éviter toute destruction des électrodes.

Dans le cas de l'air ambiant, il est indispensable de réduire au minimum le débit traversant la pile pour minimiser les quantités de réactifs ou l'énergie indispensable pour épurer l'air ambiant du CO₂ inclus.

6.2.2. Elimination des produits de combustion :

6.2.2.1. Elimination de CO₂

Pour toute pile, il faut éliminer l'anhydride carbonique qui est, avec l'eau le produit final de la combustion.

Si le milieu est acide, le CO₂ gazeux s'élimine naturellement. Lorsque l'électrolyte est basique, le CO₂ s'accumule sous forme d'anions carbonate. Il y a donc neutralisation progressive de l'électrolyte. Ainsi plusieurs procédés ont été proposés pour éliminer le CO₂ résultant.

- Procédé de la chaux Ca (OH)₂.

La réaction de base est la suivante : (ex électrolyte KOH)



- Baryte Ba (OH)₂

- membranes anioniques.

- Electrolyse.

- Résines échangeuses d'ions.

6.3.2.2. Elimination de l'eau formée :

a) Diffusion de l'eau en phase gazeuse :

L'électrolyte tend à se diluer par suite de la formation d'eau au cours du fonctionnement de la pile, voit sa tension de vapeur augmenter.

En disposant d'une chambre à côté du compartiment électrolytique où règne du vide, la vapeur d'eau diffusera du compartiment électrolytique vers cette chambre. Pour réduire la tension de vapeur à nouveau dans cette chambre on procède, soit à un pompage de la vapeur, soit disposer d'une paroi réfrigérée sur laquelle la vapeur d'eau vient se condenser et ruisseler à l'extérieur.

b) Circulation de gaz de condensation :

Le passage derrière les électrodes de gaz relativement sec permet d'entraîner, par saturation de ces gaz en vapeur d'eau une certaine quantité d'eau de combustion formée dans la pile.

7. APPLICATION DES PILES A COMBUSTIBLE -

L'électricité est sans doute le moyen le plus commode que l'homme ait jamais su utiliser pour disposer d'énergie.

Cependant, il n'existe pas de réserve naturelle exploitable ; force a été donc à l'homme de convertir en énergie électrique une autre source d'énergie, c'est le cas de piles à combustibles.

Pour que ces piles concurrencent d'autres sources d'énergie, il faut qu'elles présentent sur celles-ci des avantages techniques ou financiers.

7.1. CONCURRENCE DE COURANT ELECTRIQUE :

Il paraît difficile aux piles à combustible de concurrencer l'énergie fournie par le secteur, mais il y a de l'espoir pour les autres modes d'alimentation discontinus (ex groupe électrogène). Les turbogénérateurs sont chers et de faible rendement. L'accumulateur est une très bonne source d'énergie, mais il est handicapé par son rendement massique faible. Les groupes électrogènes restent avec les piles classiques, les véritables concurrents des piles à combustibles. Les piles classiques sont sûres sans entretien, mais leur coût d'amortissement est élevé. Les groupes électrogènes sont comparables aux piles à combustibles quant aux caractéristiques techniques, mais nécessitent de l'entretien, et sont bruyants.

Il ressort ainsi que les piles à combustibles présenteront une supériorité technique incontestable dès qu'elles auront atteint un stade de maturation suffisant.

7.2. PILES A COMBUSTIBLES ET TRACTION ELECTRIQUE :

L'un des objectifs de grande envergure qui parait le plus concretement envisageable est relatif à la traction électrique. Pour cet objectif, il parait indispensable de mettre en oeuvre un combustible liquide et, de ce point de vue le méthanol parait très intéressant grâce à sa disponibilité et son rendement élevé par rapport aux moteurs à essence, surtout dans le cas de fonctionnement fréquent à faible charge.

7.3. DOMAINES DE POINTE :

7.3.1. Applications spatiales :

C'est un domaine où la pile à combustible a fait ses preuves et c'est en toute connaissance de cause qu'elle a été choisie pour les missions spatiales américaines (Gemini et Appolo), ainsi qu'il a été envisagé de les utiliser pour des missions météorologiques.

7.3.2. Océanographie :

Les études et recherches océanographiques prennent une importance de plus grande par les possibilités qu'elles offrent de pouvoir subvenir aux besoins de la civilisation moderne en ressources minières, pétrolière et même climatiques.

C'est le domaine pétrolier qui est le plus concerné. Les besoins en énergie des puits immergés sont satisfaits à l'heure actuelle, soit par des groupes électrogènes, soit par des turbines de surface où le brut sortant du puit est le fluide moteur. Cette source d'énergie chère est tributaire de la circulation du brut.

En attendant, l'intérêt des piles à combustibles est certain. Le prix des piles est ici secondaire devant les conséquences économiques considérables, et l'application des piles à ce domaine ne saurait tarder.

PARTIE EXPERIMENTALE

II INTRODUCTION --o-

Le but de cette étude expérimentale consiste en un essai de réalisation d'une pile à combustible.

A la base de ce qui a été décrit en théorie et en fonction des disponibilités dans notre pays, le combustible retenu est le méthanol (produit dérivé du traitement du gaz naturel) en milieu acide : l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique (production nationale.)

Cependant comme vous l'avez remarqué, la composition du mélange électrolyte -- combustible n'a été mentionnée nulle part dans la littérature existante. Sa détermination doit être faite dans le cadre de ce travail. De même la mise au point des électrodes les plus performantes, la détermination de leurs caractéristiques et celle des mécanismes cinétiques mis en jeu. A cet effet nous utilisons les courbes de polarisation = tension Intensity.

3. DETERMINATION DE LA COMPOSITION DU MELANGE :

Electrolyte - Combustible.

Pour déterminer cette composition optimale ainsi que l'acide à mettre en oeuvre, nous avons été conduits à étudier les variations de la tension de chacune des deux électrodes, ainsi que les variations du PH, en fonction du temps :

- Electrode à combustible = nous avons fait varier les compositions des mélanges :

-1- Electrolyte - Combustible.

-2- Electrolyte - Combustible-eau.

- Electrode à oxygène : Nous avons fait varier la normalité de l'électrolyte (acide).

3.1. Electrode à combustible (ou anode) :

Conditions opératoires et conduite de l'expérience :

- Electrode de travail = Une plaque de platine de surface ($S=10 \text{ Cm}^2$).

- Electrode de référence au sulfate mercurieux.

($\text{K}_2 \text{SO}_4$ saturé, $E^\circ = + 656 \text{ mV/ENH}$).

- Millivoltmètre - PH mètre.

• Type Beckman (modèle 3550).

• Gamme de mesure (PH = 0,00 à 16,00 ; mV = ± 1999).

• Précision de mesure : $\pm 0,01 \text{ PH}$ et $\pm 1 \text{ mV}$.

- Température ambiante 20°C .

La tension de l'électrode à combustible a été mesurée par rapport à l'électrode de référence dans le mélange = électrolyte - combustible, pour différentes compositions (volume du mélange 80 ml); en fonction du temps. Les variations du PH ont été mesurées simultanément.

Nous avons appliqué ce même procédé pour les deux électrolytes acides : $\text{H}_2 \text{SO}_4 - 6\text{N}$ et $\text{H}_3 \text{PO}_4 - 6 \text{N}$.

Le choix des normalités 6N, est basé sur les résultats publiés par technip⁽⁵⁾ dans ce domaine.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

λ^{rel} experience = electrolyte $H_2SO_4 \cdot 6N$

1/ 25% $H_2SO_4 \cdot 6N$ + 75% CH_3OH

$t^{\circ} = 20^{\circ}C$

T (min)	0	3	5	7	11	15	20	30	40
V (mV/ENH)	817,5	832,8	848,5	848,8	848,8	848,7	849,6	851,5	854,8
pH	0,32	-	0,36	0,36	0,41	0,44	0,45	0,40	0,39
T (min)	50	70	80	90	100	110	120	130	140
V (mV/ENH)	855,2	856,7	857,9	859,2	858,7	859,0	860,3	862,3	862,2
pH	0,39	0,38	0,38	0,39	0,36	0,39	0,40	0,40	0,40

2/ 15% $H_2SO_4 \cdot 6N$ + 75% CH_3OH + 10% C_{6H_6}

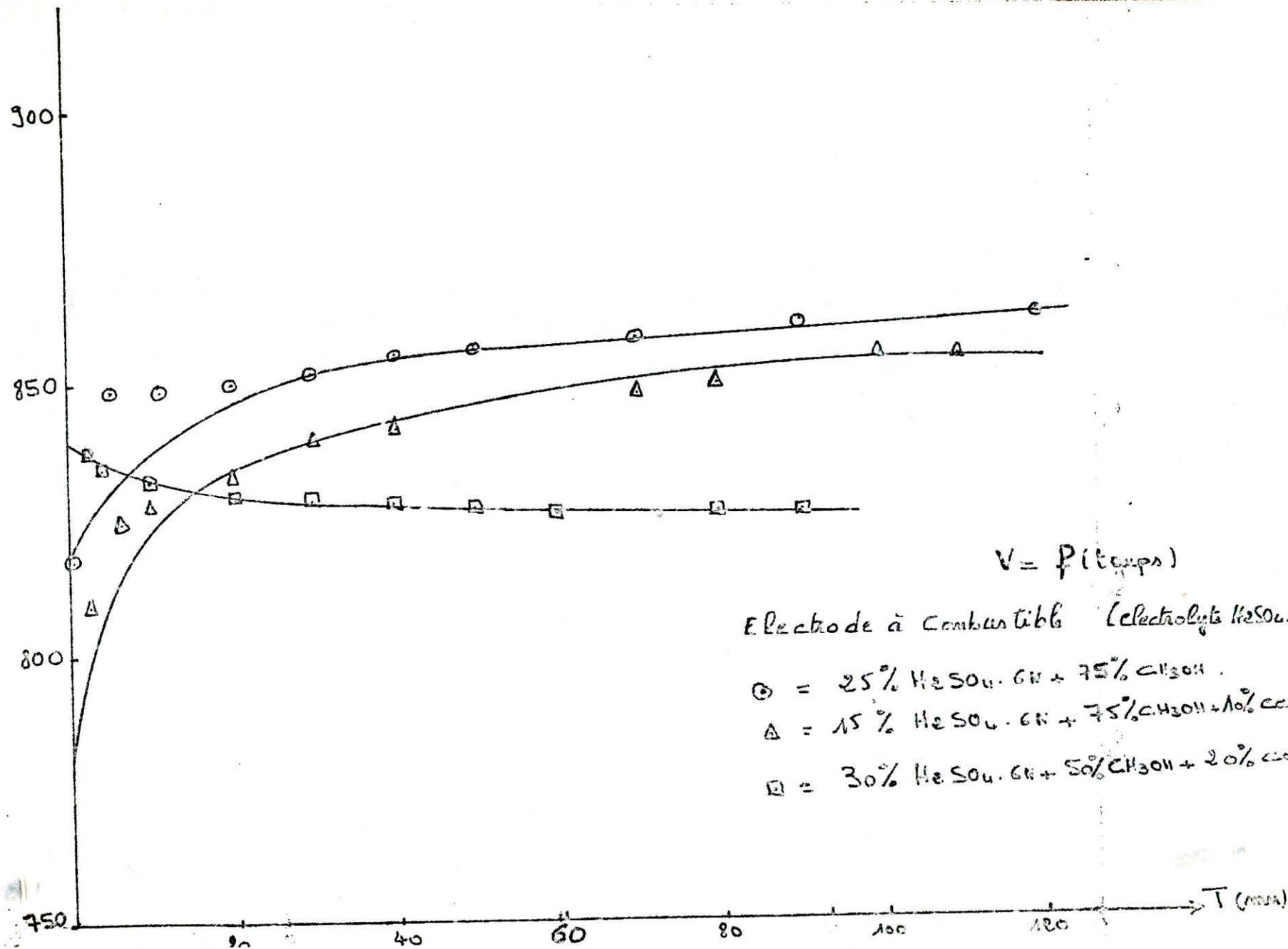
$t^{\circ} = 19,5^{\circ}C$

T (min)	0	2	4	6	8	10	20	30	40
V (mV/ENH)	781,1	809,8	819,3	824,0	825,9	827,5	832,9	839,2	841,2
pH	1,04	0,86	0,73	0,65	0,62	0,59	0,56	0,52	0,52
T (min)	50	60	70	80	93	100	110	120	130
V (mV/ENH)	843,6	845,4	847,5	849,9	853,3	854,9	853,4	851,8	851,9
pH	0,54	0,54	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

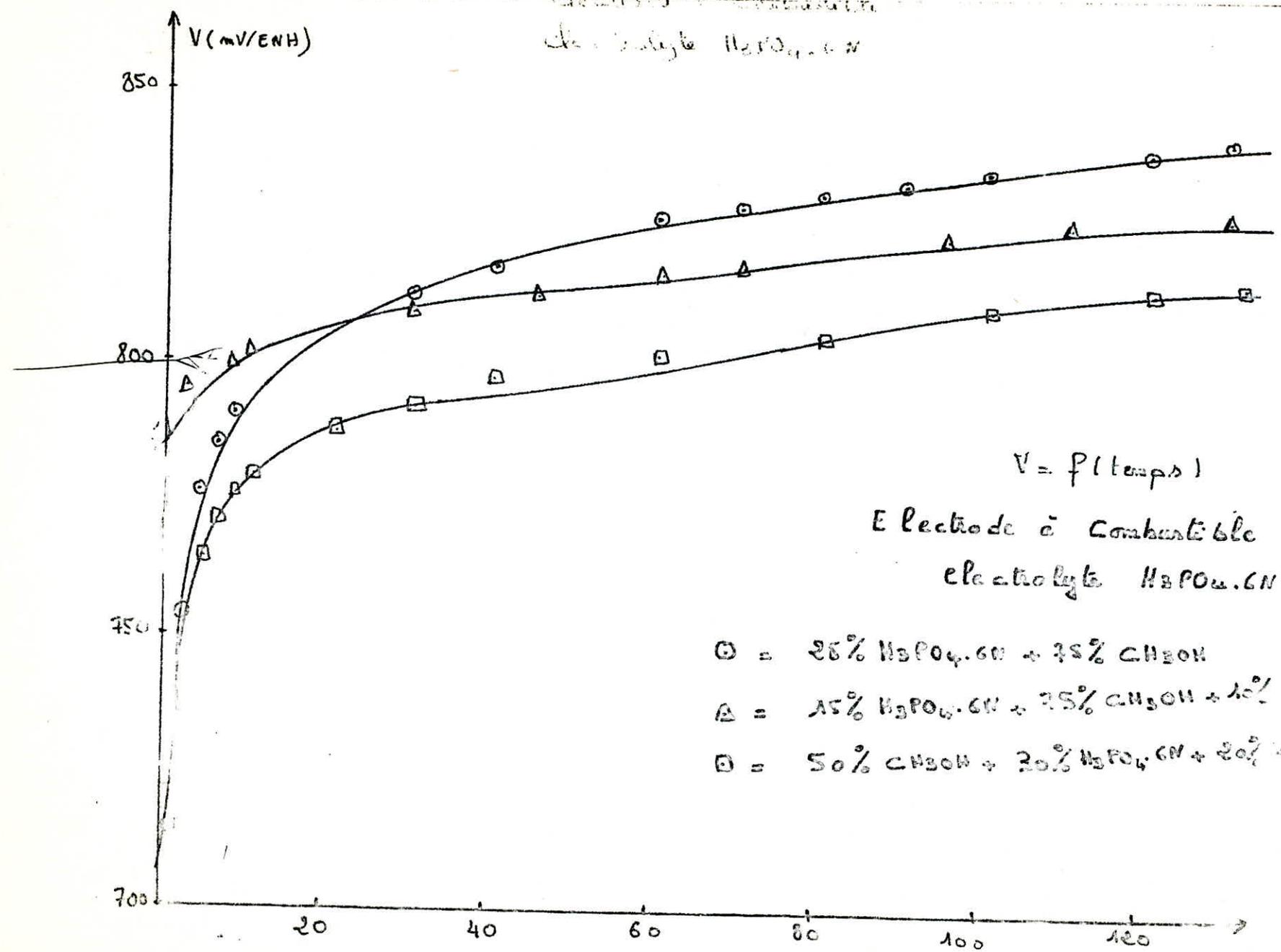
3/ 30% $H_2SO_4 \cdot 6N$ + 50% CH_3OH + 20% C_{6H_6}

$t^{\circ} = 18,5^{\circ}C$

T (min)	0	2	4	6	10	15	20	30	40
V (mV/ENH)	838,7	837,0	834,7	833,3	831,1	830,1	829,2	828,1	827,7
pH	0,54	0,50	0,46	0,43	0,41	0,41	0,41	0,39	0,40
T (min)	50	60	80	90					
V (mV/ENH)	826,5	825,8	825,2	825,1					
pH	0,40	0,40	0,40	0,40					



electrolyte $H_2PO_4 \cdot 6H_2O$



$V = f(\text{temp})$

Electrode à combustible

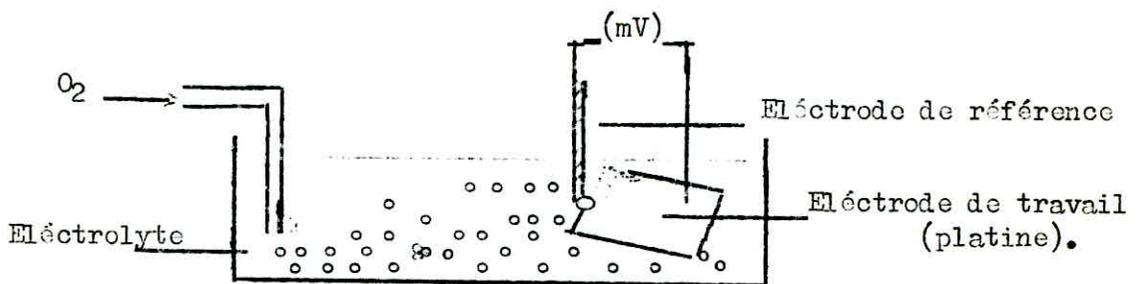
electrolyte $H_2PO_4 \cdot 6H_2O$

- = 25% $H_2PO_4 \cdot 6H_2O$ + 75% CH_3OH
- △ = 15% $H_2PO_4 \cdot 6H_2O$ + 75% CH_3OH + 10% H_2O
- ◻ = 50% CH_3OH + 20% $H_2PO_4 \cdot 6H_2O$ + 30% H_2O

§.2. Électrode à oxygène en cathode :

Conditions opératoires et conduite de l'expérience.

- Électrode de travail = Plaque de platine.
- Electrode de référence au sulfate mercurique.
- Bouteille d'oxygène N - 45.
- Millivoltmètre - PH Mètre Beckman.
- Oxygène.



La tension de l'électrode à oxygène a été mesurée par rapport à une électrode de référence dans l'électrolyte, en faisant barboter de l'oxygène, en fonction du temps. Les variations du PH ont été mesurées simultanément.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants.

1st experience =

Reaction by H_3PO_4 6N.

a/ H_3PO_4 6N.

T (min)	0	2	4	8	10	15
E (mV/cm)	1090,5	997,7	1030,2	1104,5	1164,3	1340,2
pH	0,58	0,68	0,60	0,56	0,55	0,53
% Sat	13	-	15	-	16	-
T (min)	20	35	50	60	70	80
E (mV/cm)	1444,6	1507,4	1596,1	1644,7	1681,3	1786,0
pH	0,53	0,49	0,53	0,47	0,49	0,48
% Sat	17	-	18	-	19	19

$P_{O_2} = 0,5 \text{ bars}$

$t_i = 18,5^\circ C$, $t_f = 11^\circ C$

b/ H_3PO_4 4,5N

T (min)	0	2	4	6	8	11
E (mV/cm)	1125,4	1243,6	1030,2	-	1589,4	1643,0
pH	0,76	1,10	1,20	-	0,78	0,80
% Sat	14	-	16	-	-	18
T (min)	15	20	33	44	54	64
E (mV/cm)	1710,3	1742,7	1768,2	1759,5	1781,2	1786,0
pH	0,79	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
% Sat	-	19	-	22	-	21

$P_{O_2} = 0,5 \text{ bars}$

$t_i = 18,5^\circ C$, $t_f = 10,5^\circ C$

c/ H₃PO₄. 3N.

T (min)	0	2	4	6	8	10
E (mV/ENH)	1047,7	984,3	1086,3	1106,8	1157,3	1174,4
pH	0,83	0,85	0,87	0,88	0,86	0,84
% Sat	15	-	-	19	-	20
T (min)	15	20	30	40	50	60
E (mV/ENH)	1257,9	1399,2	1534,2	1639,3	1661,4	1618,3
pH	0,88	0,94	1,1	1,03	1,01	1,02
% Sat.	-	22	-	23	-	24

$P_{O_2} = 0,5 \text{ bars}$

$t_i = 19^\circ\text{C} , t_f = 11,5^\circ\text{C} .$

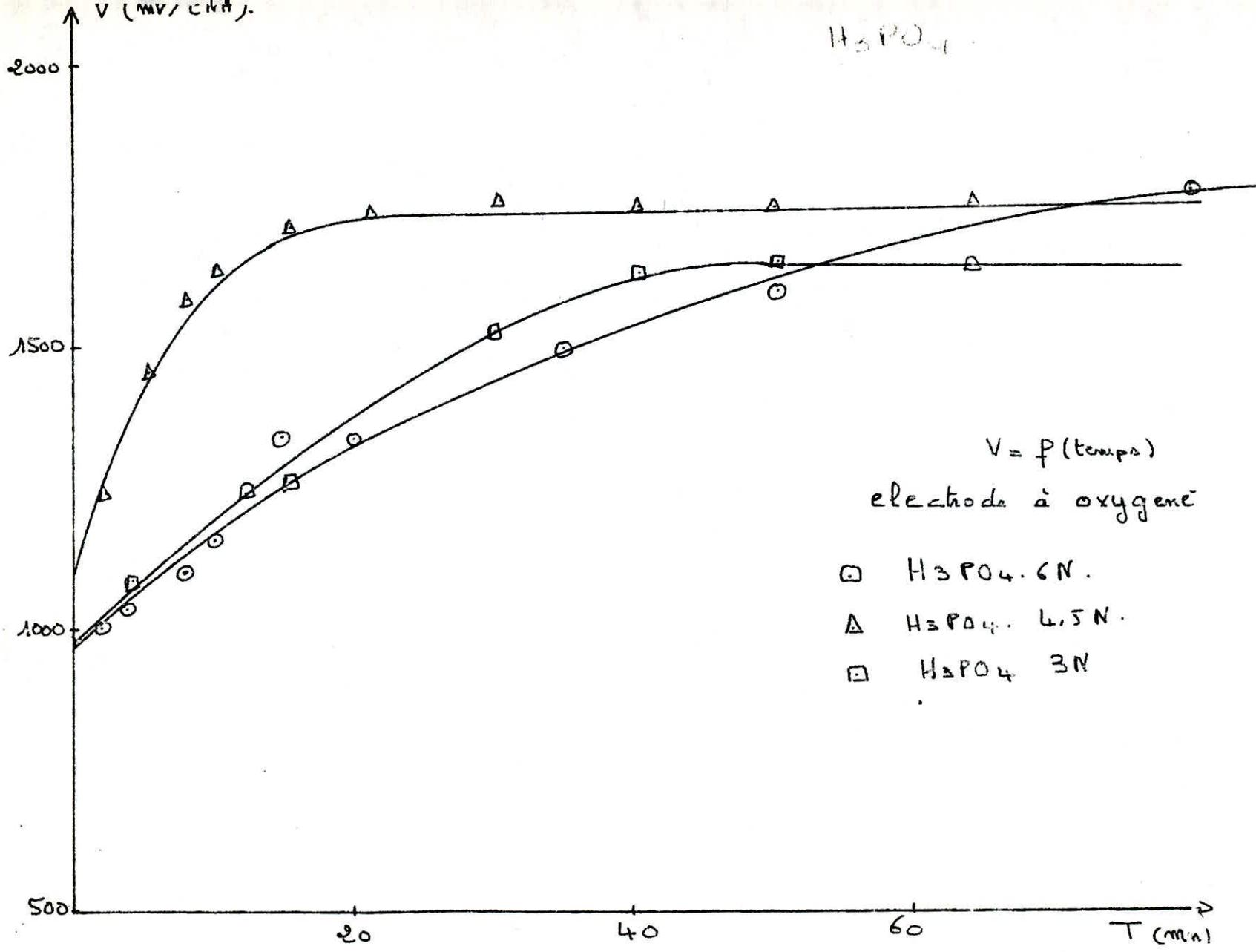
d/ H₃PO₄. 6N . c H₃OH. 1,53M

T (min)	0	2	4	6	8	10
E (mV/ENH)	1676,3	1656,0	1700,5	1713,7	1716,0	1732,6
pH	1,04	1,06	1,10	1,17	1,24	1,30
% Sat	16	-	16	-	17	-
T (min)	20	30	40	50	60	70
E (mV/ENH)	1708,6	1753,7	1709,4	1704,3	1724,5	1711,0
pH	1,32	1,34	1,35	1,35	1,34	1,35
% Sat.	18	-	20	-	22	23

$P_{O_2} = 0,5 \text{ bars} .$

$t_i = 18^\circ\text{C} , t_f = 12^\circ\text{C} .$

H₃PO₄



$\rho = \text{experience} =$

a/ electrolyte H₂SO₄ . 6N.

T (mm)	0	2	4	6	10	14
E (mV/ENH)	818,8	975,2	1030,7	1062,6	1114,3	1162,2
pH	-0,12	-0,22	-0,30	-0,35	-0,34	-0,34
% Sat	7	-	8	-	10	12
T (mm)	25	35	45	55	65	75
E (mV/ENH)	1273,3	1402,4	1460,3	1511,1	1525,5	1541,4
pH	-0,34	-0,33	-0,34	-0,34	-0,34	-0,34
% Sat.	13	16	17	16	17	17

$P_{O_2} = 0,5 \text{ bars}$

$t_i = 19^\circ\text{C}$ $t_f = 11^\circ\text{C}$

b/ H₂SO₄ . 4,8N.

T (mm)	0	2	4	6	8	10
E (mV/ENH)	1049,0	1112,5	1166,4	1218,4	1240,8	1231,2
pH	0,04	0,07	0,00	0,10	0,20	0,08
% Sat	11	-	12	-	12	-
T (mm)	15	20	30	40	50	60
E (mV/ENH)	1289,5	1343,1	1452,7	1517,2	1523,1	1516,0
pH	0,33	0,35	0,30	0,28	0,30	0,30
% Sat	14	-	15	18	18,5	18,5

$P_{O_2} = 0,5 \text{ bars}$

$t_i = 18,8^\circ\text{C}$, $t_f = 10^\circ\text{C}$

c/ H₂SO₄ 3N.

T (mm)	0	2	4	6	8	10
E (mV/ENH)	1036,5	1139,7	1199,2	1215,3	1254,8	1231,2
pH	0,79	0,57	0,52	0,52	0,52	0,54
% Sat	12	-	12	-	14	-
T (mm)	15	20	30	40	50	60
E (mV/ENH)	1329,2	1371,3	1406,0	1445,9	1471,6	1491,5
pH	0,49	0,52	0,49	0,51	0,51	0,52
% Sat	16	-	17	19	-	19

$P_{O_2} = 0,5 \text{ bars}$

$t_i = 18,8^\circ\text{C}$, $t_f = 10^\circ\text{C}$

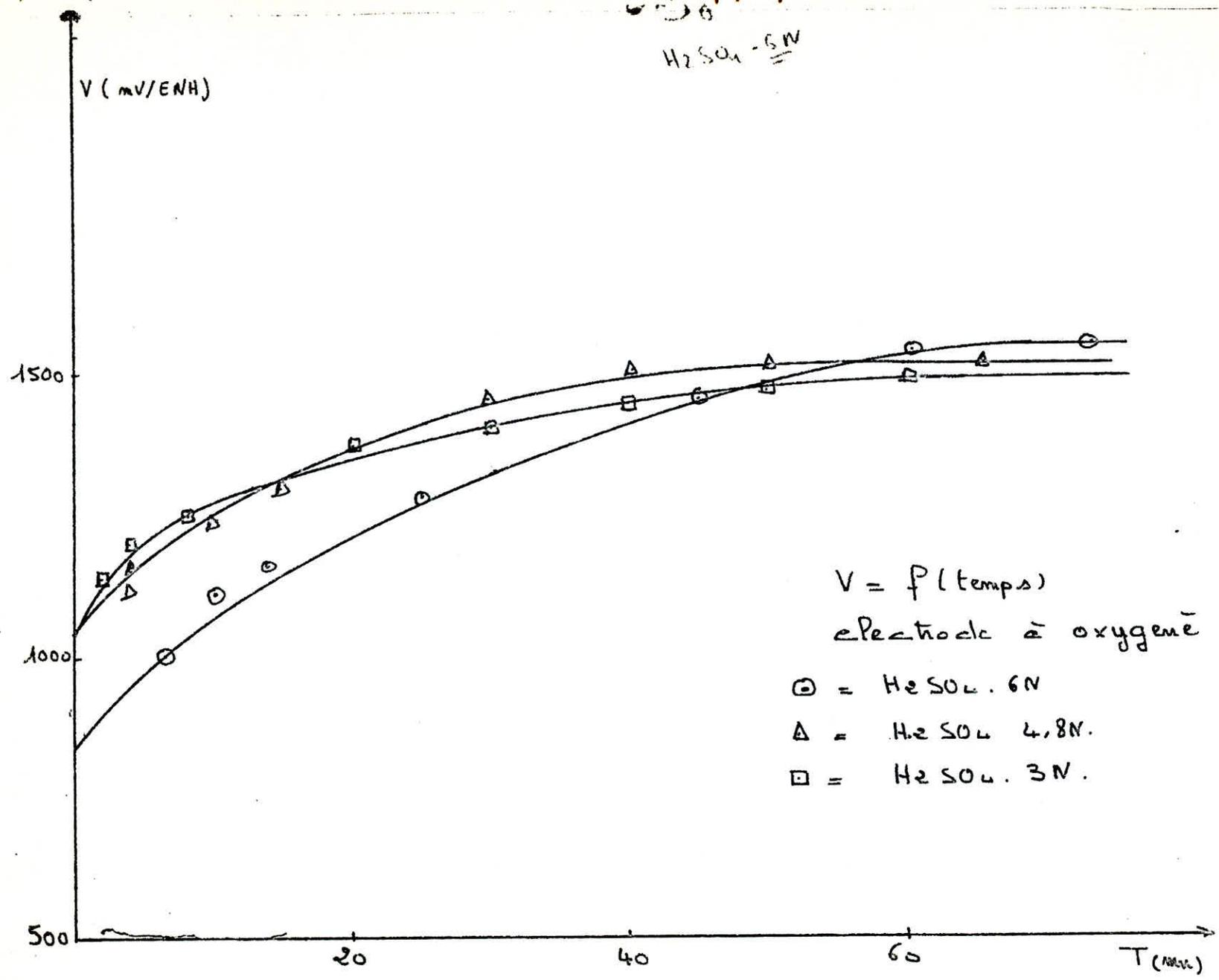
d/ H₂SO₄ 6N. CH₃OH 1,53M.

T (mm)	0	2	4	6	8	10
E (mV/ENH)	824,2	829,9	1024,7	1066,2	1116,0	1206,7
pH	0,41	0,53	1,06	0,88	0,42	0,40
% Sat	11	-	12	-	14	-
T (mm)	15	20	22	31	40	50
E (mV/ENH)	1337,2	1436,3	1465,8	1467,2	1463,6	1464,5
pH	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
% Sat	16	-	18	-	20	20

$P_{O_2} = 0,25 \text{ bars}$

$t_i = 17,5^\circ\text{C}$, $t_f = 10^\circ\text{C}$

H₂SO₄ - 6N



$V = f(\text{temp})$
electrode à oxygène

- = H₂SO₄ . 6N
- △ = H₂SO₄ . 4,8N.
- = H₂SO₄ . 3N.

7.3. Constatations - Conclusions :

7.3.1. Electrode à combustible.

a) Electrolyte $H_2 SO_4$ 6 N.

D'après les résultats obtenus, la tension la plus élevée correspond au mélange (25% $H_2 SO_4$. 6 N + 75 % $CH_3 OH$).

Cette tension augmente en fonction du temps vers des valeurs plus positives. Cette variation indique qu'il y a formation d'une couche passivante. Donc le platine se passive dans ce milieu.

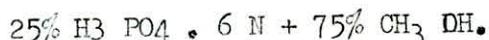
On remarque que la tension d'équilibre diminue en présence d'eau, d'où la nécessité d'éliminer l'eau au sein de la pile (voir théorie paragraphe 6 - 3 - 2 - 2).

Le PH de la solution varie au début puis se stabilise à une valeur bien fixe correspondant à la tension d'équilibre.

Il est à remarquer que les variations de la composition d'électrolyte présentent un caractère local ; elle n'ont lieu qu'au voisinage des électrodes. Il est évident que dès qu'apparaissent des différences de composition d'électrolyte, les processus de diffusion entrent en jeu et tendent à uniformiser la composition de toute la masse liquide.

b) Electrolyte $H_3 PO_4$ 6 N :

On observe les mêmes phénomènes que pour ($H_2 SO_4$ 6 N). La tension la plus élevée correspond au mélange :



c) Conclusion :

A la base de ces résultats, les mélanges retenus comme solutions optimales :

- 25% $H_2 SO_4$. 6N + 75 % $CH_3 OH$ avec $V_e = 862,2$ mV/ENH
PH = 0,41

- 25% $H_3 PO_4$. 6N + 75 $CH_3 OH$ avec $V_e = 842,7$ mV/ENH
PH = 2,28

7.3.2. Electrode à oxygène :

D'après les résultats obtenus, on constate que la tension la plus élevée correspond à l'électrolyte $H_2 SO_4$. 6N ou $H_3 PO_4$. 6N.

Cette tension augmente en fonction du temps vers les valeurs positives. Une telle variation montre qu'il y a formation d'une couche passivante.

La tension diminue par dilution de l'électrolyte. Il est à remarquer aussi, qu'en présence du combustible, la tension diminue encore plus. Cette dernière remarque montre la nécessité d'isoler les deux compartiments.

Le PH de la solution ne varie pas beaucoup, et cela est dû au barbotage d'oxygène. Car l'agitation peut déplacer les ions et égaliser la concentration plus rapidement que la diffusion.¹/₄

Les valeurs des pressions partielles de saturation de la solution en oxygène mesurées, dépendent de la solubilité de l'oxygène dans la solution. Les concentrations d'oxygène mesurées sont très voisines des valeurs de solubilité d'oxygène dans le méthanol (10)
(0,25574 CC O₂/ CC CH₃ OH) T = 20°C.

En conclusion, les compositions optimales et les tensions d'électrodes correspondantes se resument ainsi :

1/ Electrolyte H₂ SO₄. 6 N

- Solution optimale 25% H₂ SO₄. 6N + 75% CH₃ OH.

- t° = 19°C

- Cathode = Plaque de platine.

- Anode = Plaque de platine.

VC = 1541,4 mV/ENH

Va = 862,2 mV/ENH

PH = 0,41

La F.c.m que prend la pile dans ces conditions :

$$E = VC - Va = 0,779 V$$

2/ Electrolyte H₃ PO₄. 6N

- Solution optimale 25% H₃ PO₄ + 75% CH₃ OH

- t° = 19,5°C

- Cathode = Plaque de platine

- Anode = plaque de platine.

VC = 1786,0 mV/ENH

Va = 841,7 mV/ENH

PH = 2,28

$$E = VC - Va = \underline{0,944 V}$$

D'après la théorie, les métaux les plus adéquats sont le platine, l'or. Pour des raisons économiques et de disponibilité, l'électrode mixte = nickel - argent a été retenue.

Pour l'électrolyte, l'acide $H_3 PO_4$ donne les meilleures performances, mais ce dernier attaque le nickel (7) alors nous avons arrêté notre choix sur l'acide sulfurique ($H_2 SO_4$).

2. REALISATION DES ELECTRODES :

2.1. ELECTRODE A COMBUSTIBLE :

A la base de ce qui a été exposé dans la partie théorique concernant ces électrodes, il s'avère que les catalyseurs retenus jusqu'à présent sont les métaux nobles dont le platine (6). Cependant, ces métaux sont coûteux et rares. Ces considérations nous ont amenés dans ce cas à rechercher par conséquent une utilisation optimale du platine employé. Nous avons donc retenu le platine comme espèce catalytique. Pour cela nous avons considéré un dépôt électrolytique de platine sur une électrode.

2.1.1. Principe de la méthode :

Il est connu que l'électrolyse de solution d'acide chloro-platinique conduit à la formation de platine très divisé (noir de platine). Les électrodes sont préparées par dépôt cathodique du noir platine à + 250 mV/ENH à partir d'une solution contenant 50g/l d'acide chloro-platinique et 0,2 g/l d'acétate de plomb (6). A la température ambiante.

(Le rôle d'acétate de plomb n'a pas été défini jusqu'à présent). Les supports retenus sont des électrodes en graphite de forme cylindrique (diamètre 6 mm, hauteur 38 mm).

2.1.2. Mode opératoire :

L'électrolyse a été réalisée sous tension imposée à l'aide d'un potentiostat dans une cellule à trois électrodes dans un circuit potentiostatique.

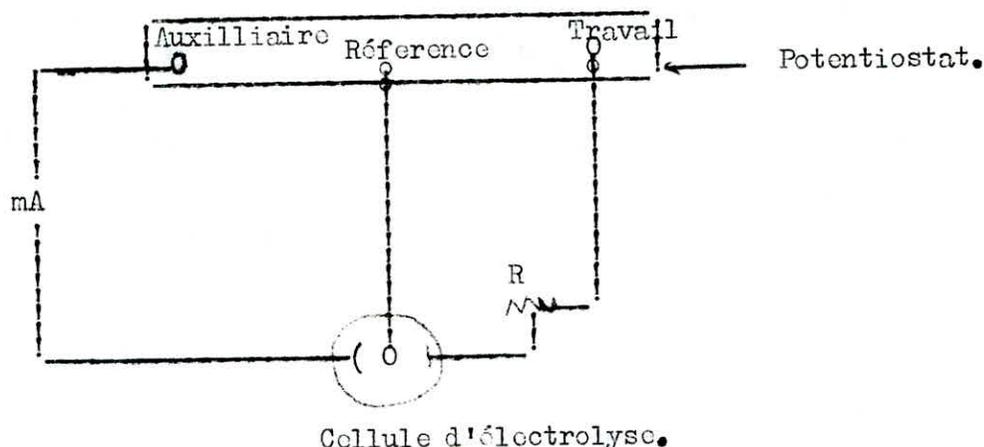
$$V \text{ imposée} = 206 \text{ mV/SN}$$

$$i = 0,37 \text{ mA}$$

$$\text{Temps} = 8 \text{ h } 30 \text{ mn.}$$

- Electrode de travail = 3 électrodes de graphite en série.
- Electrode auxiliaire en platine (S = 10 cm²).
- Electrode de référence au sulfate mercurique (e° = +656 mV/ENH).

- Potentiostat type PRT 20 - 2X Tacussel.
- Résistance AOI P Variable.
- Millivoltmètre électronique de grande impédance d'entrée, à affichage numérique ARES 2000. Tacussel.



Les électrodes préparées, ont ensuite été soumises à une étude cinétique par polarisation.

2.2. Électrode à oxygène :

Les performances de la pile dépendent des performances de chacune des deux électrodes. Pour le choix d'électrode, on a été conduit à étudier l'influence de plusieurs facteurs notamment :

a) La polarisation d'activation très importante sur ces électrodes nous incite à rechercher une électrode caractérisée par la surtension due à la polarisation d'activation la plus faible possible. Cette polarisation est importante lors de la décharge de l'hydrogène.

Elle répond à l'équation de Tafel $\eta = a + b \log i$

où a = Fonction de la nature du matériau.

b = Fonction des caractéristiques cinétiques de la réaction.

i = Densité de courant.

Voici quelques valeurs de la surtension d'hydrogène (8) pour divers métaux :

METAL	DENSITE DE COURANT		A/C12
	0,00	0,01	
Pt Platine	0,005	0,035	0,055
Or	0,02	0,56	0,77
Fer	0,08	0,56	0,82
Ag	0,15	0,76	0,9
Ni	0,21	0,65	0,89
Cu	0,23	0,58	0,82
Pb	0,64	1,09	1,20
Zn	0,70	0,75	1,06

D'après ce tableau, on constate que, pour le platine, l'or et le fer la surtension d'hydrogène est faible.

Le platine et l'or sont à écarter pour des raisons économiques, le fer se corrode en milieu acide. C'est donc le nickel et l'argent qui sont les plus convenables.

Conformément à la théorie (paragraphe 5.3.1.3= une électrode mixte nickel - Argent a été retenue.

b) Simplicité de préparation.

c) Disponibilité au niveau du département.

L'avantage de ce type d'électrode, ne nécessite pas de catalyseurs. Les propriétés chimiques du nickel et de l'argent (7) dans le milieu acide envisagé, s'avèrent importantes à présenter :

L'argent n'est pas attaqué par H₂ SO₄

Pour le nickel :

- L'oxygène est sans action à température ambiante.
- L'H₂ SO₄ n'attaque le nickel que lentement.
- L'H₃ PO₄ attaque le nickel, d'où le choix de H₂ SO₄.

2.1. Préparation de l'électrode.

Sur une plaque d'argent (pour analyses) très mince, nous faisons un dépôt de nickel (ou nickelage).

3.2.1.1. Principe de la méthode :

Le nickelage est la plus répandue des applications électrochimiques, les métaux se classent dans l'ordre suivant

Mg-Al-Mn-Zn-Cr-Fe-Cd-Co-Ni-Su-Pb-H-Sb-Bi-Cu-Ag-Au-Pt.

Les dépôts de nickel ne peuvent être obtenus que grâce à la surtension d'hydrogène, à condition que la concentration des ions (H^+) ne soit pas trop forte, $4,5 \leq PH \leq 6$.
Toute augmentation de PH au delà d'environ 6 dans la solution donne naissance à de l'hydroxyde nickeléux.

3.2.1.2. Conditions opératoires et conduite de l'expérience :

Le dépôt électrolytique du nickel a été réalisé sur une électrode en argent ($S = 16 \text{ cm}^2$) placée en cathode dans une cellule à trois électrodes : une anode en platine (métal inerte) et une électrode de référence au sulfate mercurieux ($e^0 = +656 \text{ mV/ENH}$) sous un courant imposé à l'aide d'un potentiostat dans un montage potentiostatique.

i imposé = 80 mA et $V = 0,75 \text{ V}$

La solution est constituée de :

- 200 ml de Ni SO_4 (120g/l)
- 40 ml de NH_4Cl (15 g/l)
- 20 ml de $\text{H}_3 \text{ BO}_3$ (15 g/l).

Le PH de cette solution : $PH = 4,8$

Le dépôt du nickel a été réalisé à 20°C .

Les électrodes ainsi préparées ont été soumises à une étude cinétique par polarisation.

3.3. Détermination de la tension des électrodes réalisées :

On mesure la tension de chacune des deux électrodes dans les conditions supposées optimales :

3.3.1. Électrode à oxygène à nickel-argent :

On mesure sa tension en fonction du temps par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurieux ($e^0 = +656 \text{ mV/ENH}$).

Dans l'électrolyte H₂ SO₄.6N sous barbotage d'oxygène, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

T(mn)	0	2	4	6	8	10	15	20	30
V (mV/S ¹)	550,0	551,8	552,4	544,8	558,6	560,0	565,5	564,3	564,5
V (mV/ENH)	1206,0	1207,8	1208,4	1210,8	1214,6	1216,0	1221,5	1220,3	1220,5

t° amb = 17° C
 PO₂ = 0,05 bars
 V_{ceq} = 1220 mV/ENH

3.2. Electrode à combustible = Graphite platiné :

On a mesuré sa tension en fonction du temps dans une solution (25 % H₂ SO₄.6N + 75 CH₃ OH) par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurieux.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

T(mn)	0	2	4	6	10	15	20	30
V (mV/S ¹)	43,5	37,8	35,3	33,9	32,1	31,0	30,7	30,8
V (mV/ENH)	699,5	693,8	691,3	689,9	688,1	687,0	686,7	686,8

t° amb = 17 C
 V_a = 186,8 mV/ENH

Conclusion : D'après ces deux résultats, la F.e.m de la pile formée par ces deux électrodes, sera dans les conditions supposées optimales :

$$E = V_c - V_a = 535,2 \text{ mV}$$

$$E = \underline{0,535 \text{ V}} \text{ à } \underline{17^\circ \text{ C}}$$

II. // ETUDE CINÉTIQUE DES REACTIONS D'ÉLECTRODE :

Cette étude a pour but de déterminer le comportement électrocinétique de chaque électrode, à l'aide des courbes de polarisation I.V.

II.1. Tracé des courbes de polarisation I-V :

II.1.1. Électrode à oxygène : nickel-argent :

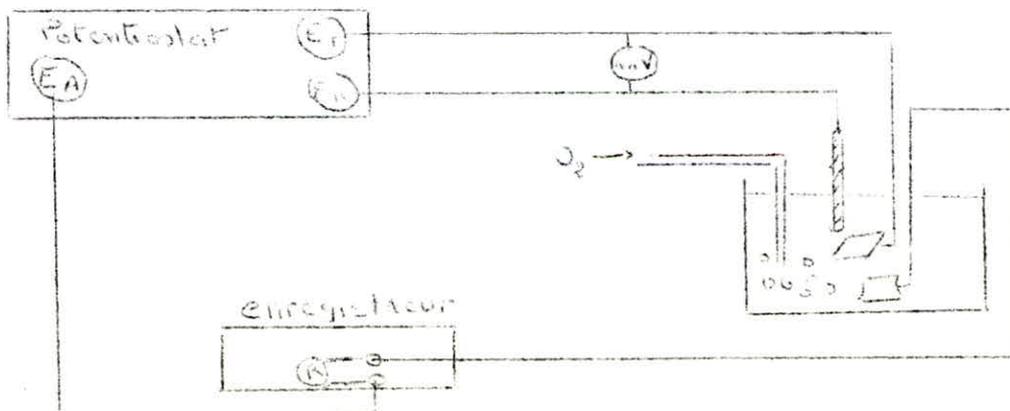
a) Principe de la mesure :

L'électrode est soumise à une polarisation variable en tension imposée par un potentiostat, et contrôlée à l'aide d'un millivoltmètre électronique à haute impédance d'entrée, par l'intermédiaire d'une électrode de référence. Le courant est mesuré dans le circuit de la contre électrode (platine de grande surface), et enregistré à l'aide d'un enregistreur.

b) Conditions opératoires :

- Cellule = Becher 400 ml.
- Électrode contrôlée = Électrode mixte nickel argent.
- Électrode de référence au sulfate mercurieux ($E^{\circ} = +656 \text{mv/EPH}$).
- Contre électrode en platine.
- Potentiostat type PRT 20-2X piloté par un sevovrit 9 B.
- Enregistreur type TV 11 GD ta cussel.
- Électrolyte $\text{H}_2 \text{SO}_4$. 6N.
- Barbotage d'oxygène dans la solution.
- Température ambiante.
- Résistance $R = 5$

Schéma du montage



1. Electrode à oxygène =

$$P_{O_2} = 0,05 \text{ bars}$$

$$T = 17^\circ\text{C}$$

$$\text{electrolyte} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{N.}$$

$$a/ \underline{N} = 100 \text{ mV/mm.}$$

a-1 = Polarisation positive

i (mA)	-30	-24	-18	-12,8	-9,6	-6,8
V (mV/ENH)	0	61	222	464	625	786
i'	-4,8	-1,4	+0,6	+4,4	+5	+5
V	948	1109	1190	1351	1512	1673
i	5,6	5,8	6,4	8,8	12,4	16.
V	1835	1996	2157	2319	2480	2593

a-2 = Polarisation negative

i (mA)	16	10,6	6,6	5,2	5	4,8
V (mV/ENH)	2593	2480	2157	1996	1835	1673
i'	4	+2,2	-1,4	-4,2	-8	-10
V	1512	1351	1190	1109	948	786
i	-10,8	-12,8	-15,6	-21,2	-24	-30
V	625	464	303	222	61	0

b/ $N = 200 \text{ mV/mm}$

b-1 = Polarisation positive =

i (mA)	-28	-18,4	-12,8	-8	-4,4	+1,6
V (mV/ENH)	0	225	469	713	958	1202
i	+6,2	6,8	7,2	8,2	12	18
V	1447	1692	1936	2180	2425	2596

b-2 = Polarisation negative =

i (mA)	18	10	6,6	6,4	6	+4,8
V (mV/ENH)	2596	2425	1910	1836	1691	1447
i	-9,6	-9,2	-12	-14	-17,6	-30,4
V	1202	958	713	469	225	0

c/ $N = 300 \text{ mV/mm}$

c-1 = Polarisation positive

i (mA)	-30,0	-14,8	-12,0	-9,2	-3,6	-9,6
V (mV/ENH)	0	307	500	634	961	1124
i	+4,8	7,6	8,0	8,4	10,4	18,4
V	1288	1615	1800	1915	2269	2596

c-2 = Polarisation positive

i (mA)	18,0	10,8	7,2	6,8	6,5	+5,6
V (mV/ENH)	2598	2444	2115	1828	1700	1520
i	-2,0	-7,4	-11,2	-13,2	-18,8	-30
V	1212	1058	904	596	288	0

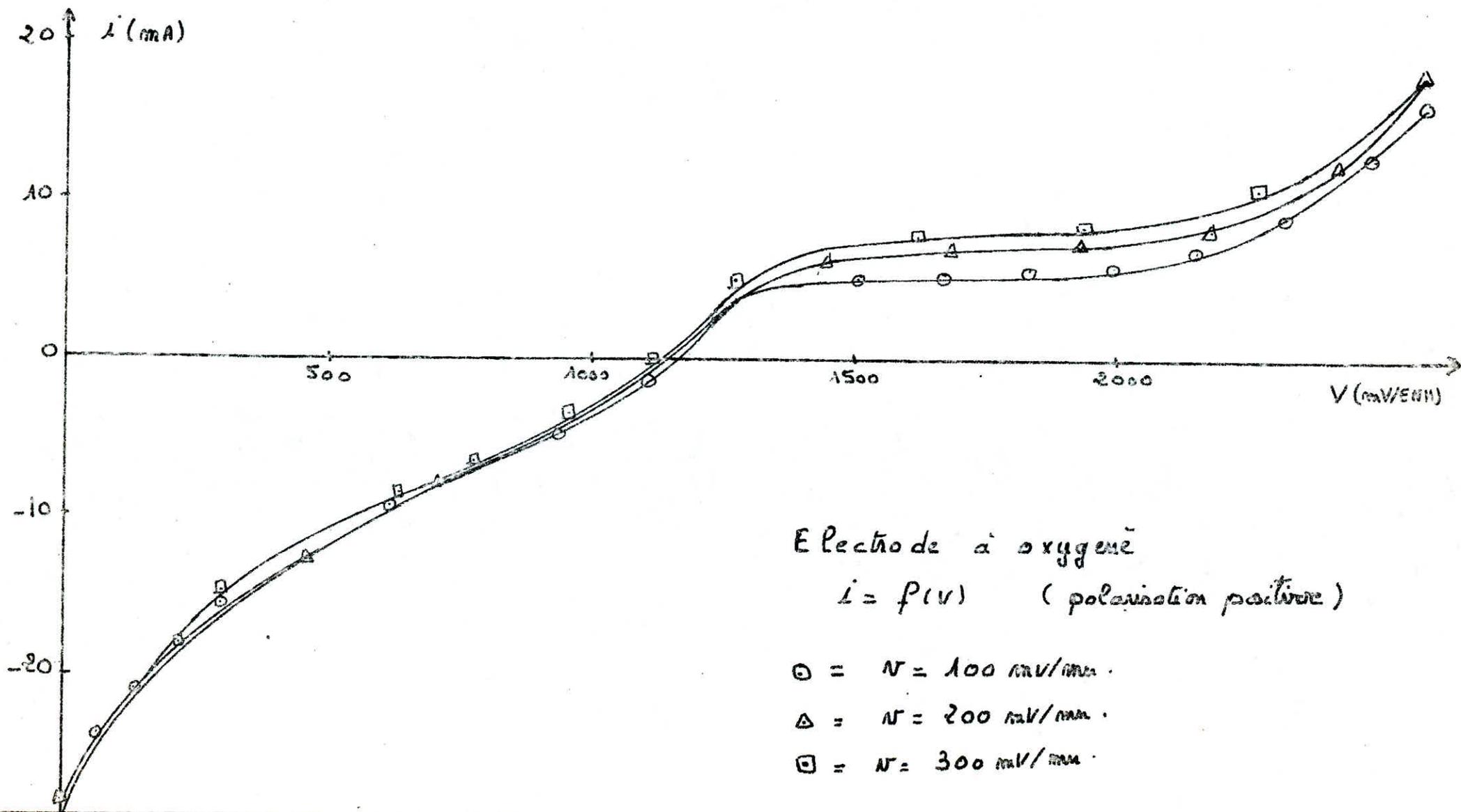
$d/N = 400 \text{ mV/mm}$

d-1 = Polarisation positive

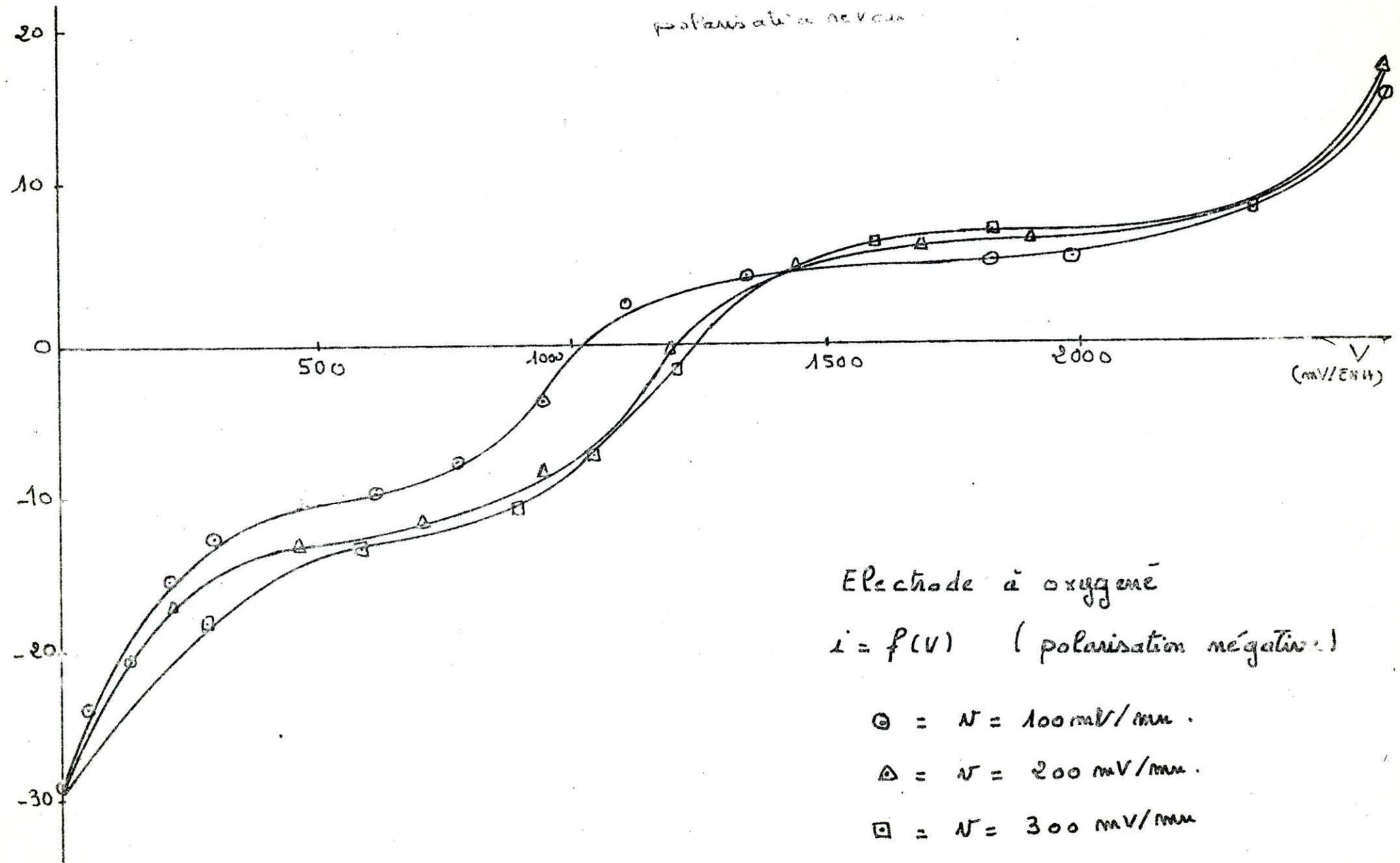
i (mA)	-24,0	-13,6	-9,6	-5,8	-3,2	+2,4
V (mV/ENH)	0	380	580	780	980	1180
i	+7,2	+8,8	9,0	10,2	14,0	19,2
V	1380	1580	1780	2180	2380	2600

d-2 = Polarisation negative

i (mA)	19,2	9,6	8,0	7,0	6,8	+4,0
V (mV/ENH)	2590	2380	2180	1780	1580	1380
i (mA)	-1,4	-8,6	-12,8	-13,8	-15,2	-30
V (mV/ENH)	1180	980	780	580	380	0



polarisation négative



Etude de la courbe de polarisation :

D'après le tracé de la courbe de polarisation ($v=100$ mV/mn) dans le domaine de tensions (0-2500 mV/ENH) on constate.

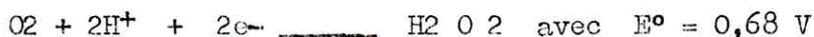
1) Polarisation positive :

A $V = 0$ mV, correspond une intensité $i = -30$ mA. Cette valeur très négative correspond à un courant cathodique. Donc à partir de $V = 0$ mV et jusqu'à $V_{i=0} = 1130$ (tension mixte) on a une réaction cathodique.

La valeur de la tension mixte $V_{i=0}$ est très proche de la tension d'équilibre pour cette électrode $V_{eq} = 1220$ mV.

Etant donné que le milieu est très acide, on a une réduction cathodique de l'oxygène dissous.

Les réactions possibles de cette réduction pour $PH < 5$



La 2^e réaction est la plus probable, puisque la tension mesurée à l'équilibre de cette électrode est de 1,2 V.

A partir de $V_{i=0} = 990$ mV l'intensité augmente vers les valeurs positives impliquant une réaction d'oxydation de l'eau.



Cette réaction est limitée par un phénomène de diffusion.

Le palier de diffusion est caractérisé par :

$$e_1 = 1350 \text{ mV}$$

$$e_2 = 1900 \text{ mV}$$

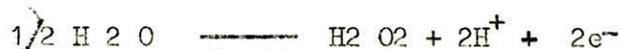
$$e_{1/2} = 1240 \text{ mV}$$

$$i_L = 5 \text{ mA}$$

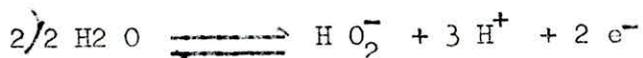
Ce phénomène est dû, probablement à la diffusion des ions H^+ dans la solution, puisque cette dernière n'est pas agitée.

A partir de $V = 1,9$ V, correspond une deuxième réaction d'oxydation qui correspond toujours à l'oxydation de l'eau dans la solution.

Les réactions possibles sont :



$$E_0 = 1,776 - 0,059 \text{ PH} + 0,0295 \log (\text{H}_2 \text{ O}_2).$$



$$E_0 = 2,19 - 0,086 \text{ PH} + 0,0295 \log (\text{H O}_2^-).$$

Conclusion : D'après ces constatations, on conclut que la réaction de cette électrode met en jeu trois procédés.

- Une réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxygène dissous.
- Une réaction d'oxydation de l'eau formée limitée par un phénomène de diffusion.
- Une deuxième réaction d'oxydation de l'eau.

La réaction cathodique est dominante avec $i = 10 \text{ mA}$ à $V = 0 \text{ V}$.

2/ Polarisation négative :

La courbe $I - V$ a la même allure que celle correspondant à la polarisation positive. La tension mixte $V_{i=0} = 1040 \text{ mV}$. Ce déplacement a le même sens que la polarisation. Ce qu'on peut conclure et que les réactions de cette électrode sont pratiquement réversibles.

10.1.2. Electrode à combustible :

a) Conditions opératoires et conduite de l'expérience :

- Electrode contrôlée = Graphite platiné.
- Contre électrode = platine.
- Electrode de référence au sulfate mercurique ($E^0 = + 656 \text{ mV}$).
- Electrolyte 25 % $\text{H}_2 \text{ SO}_4, 6 \text{ N}$ + 75 % $\text{CH}_3 \text{ OH}$.
- Température ambiante.

Pour la conduite de l'expérience, on procède de la même manière que pour l'électrode à oxygène.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux qui suivent ; ainsi que les courbes correspondantes.

b) Etude de la courbe de polarisation :

D'après le tracé de la courbe de polarisation de cette électrode ($v = 100 \text{ mV/min}$) dans le même domaine de tension (0-2580mV) on constate.

2 - Electrode a combustible =

$$T = 18^{\circ}C.$$

$$\text{electrolyte} = (25\% H_2SO_4, 61\% 35\% CH_3OH)$$

$$a / R = 100 \text{ mV/ma.}$$

a-1 = Polarisation Positive

i (mA)	-3,2	-2,6	-2,0	-1,6	-1,1	-0,6
V (mV/ENH)	0	214	448	604	760	916
i' (mA)	-0,2	+0,8	+1,2	1,8	2,2	2,0
V (mV)	1072	1306	1384	1540	1618	1696
i (mA)	4,0	6,0	12,0	20,0	35,0	50,0
V (mV)	1852	1900	2008	2164	2300	2585

a-2 = Polarisation negative

i (mA)	50,0	25,0	12,2	10,8	2,8	1,6
V (mV)	2562	2300	2242	2086	1852	1696
i (mA)	1,0	1,2	1,8	2,8	0,2	0
V (mV)	1840	1600	1384	1338	1228	1072
i (mA)	-1,0	-1,6	-2	-3	-4	-4,4
V (mV)	916	760	682	668	214	0

$$b / N = 200 \text{ mV/mm.}$$

b-1 = Polarisation Positive

i (mA)	-3,4	-2,0	-1,2	-0,6	+0,4	+1,4
V (mV)	0	480	730	980	1230	1354
i (mA)	2,8	4	3,2	6,2	19,2	46
V (mV)	1480	1605	1730	1855	2105	2606

b-2 = negative

i (mA)	46,0	17,2	5,2	2,0	1,6	4,0
V (mV)	2576	2290	2070	1850	1630	1520
i (mA)	+0,2	0	-1,0	-2,2	-3,6	-4,8
V (mV)	1410	1300	1030	860	370	0

$$c / N = 300 \text{ mV/mm.}$$

c-1 = Polarisation Positive

V (mV)	0	315	400	650	985	1320
i (mA)	-3,2	-2,0	-1,5	-1,0	0	+1,2
V (mV)	1437	1655	1722	2157	2300	2593
i (mA)	2,4	4,8	4	19,2	35	47,6

c-2 = negative

i (mA)	-4,8	-4,0	-3,2	-2,8	-1,2	0
V (mV)	0	700	1,00	620	940	1260
i (mA)	0	+4,8	2,0	2,8	14,0	47,6
V (mV)	1353	1484	1580	1900	2220	2604

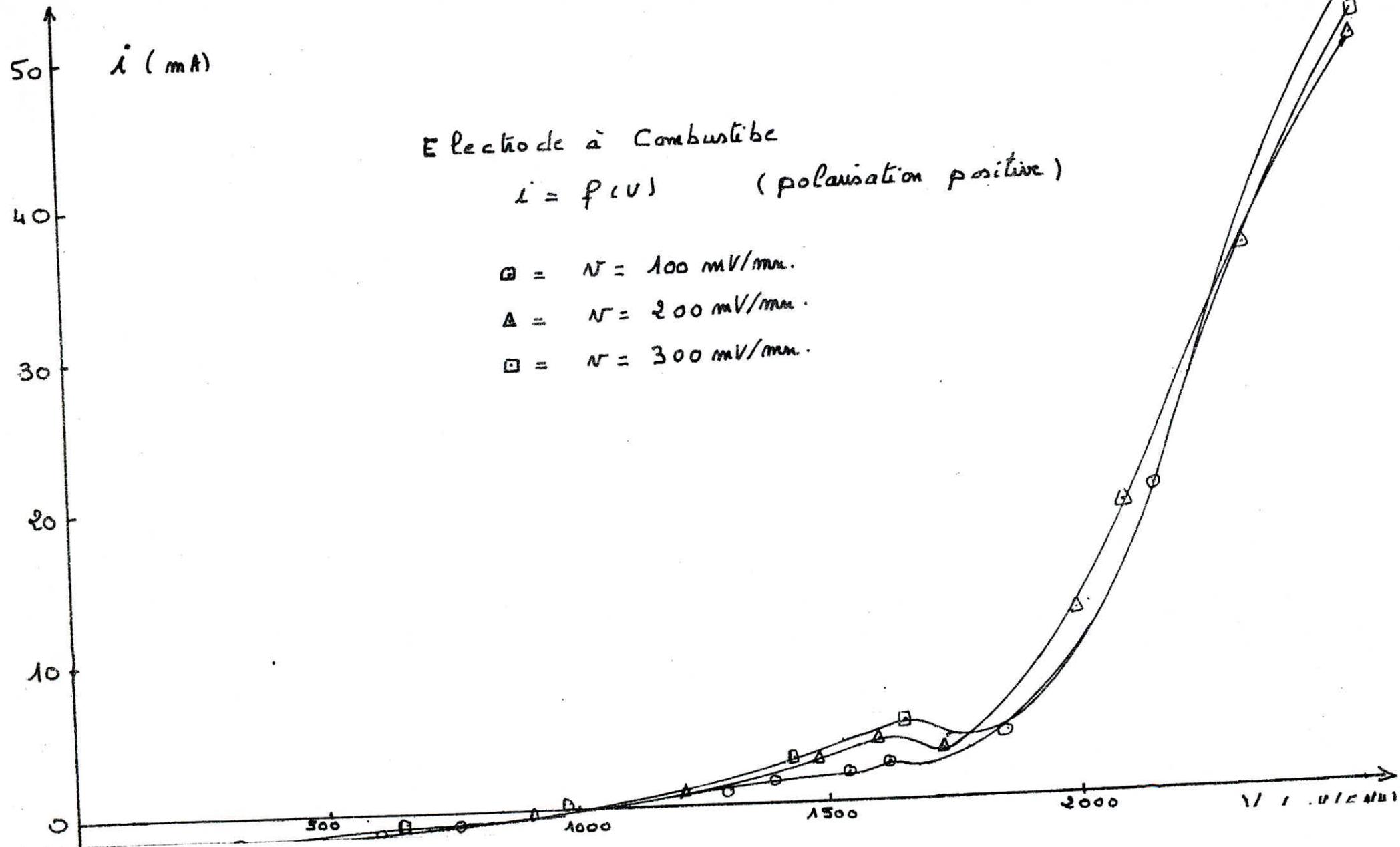
d/ $n = 200 \text{ mV/mm}$

d-1 = Polarisation Positive

i (mA)	-3,2	-1,4	-1,0	-0,8	-0,4	+0,8
V (mV)	0	390	500	650	800	1210
i (mA)	+2,0	5,5	2,4	18,0	23,2	48
V (mV)	1478	1664	1825	2000	2235	23,2

d-2 = negative =

i (mA)	-4,8	-3,6	-2,2	-1,6	0	+0,2
V (mV)	0	390	500	800	1210	1374
i (mA)	5,3	2,2	4,2	11,2	24,8	48
V (mV)	1497	1660	2030	2235	2440	2606



à Combustible

polarisation négative

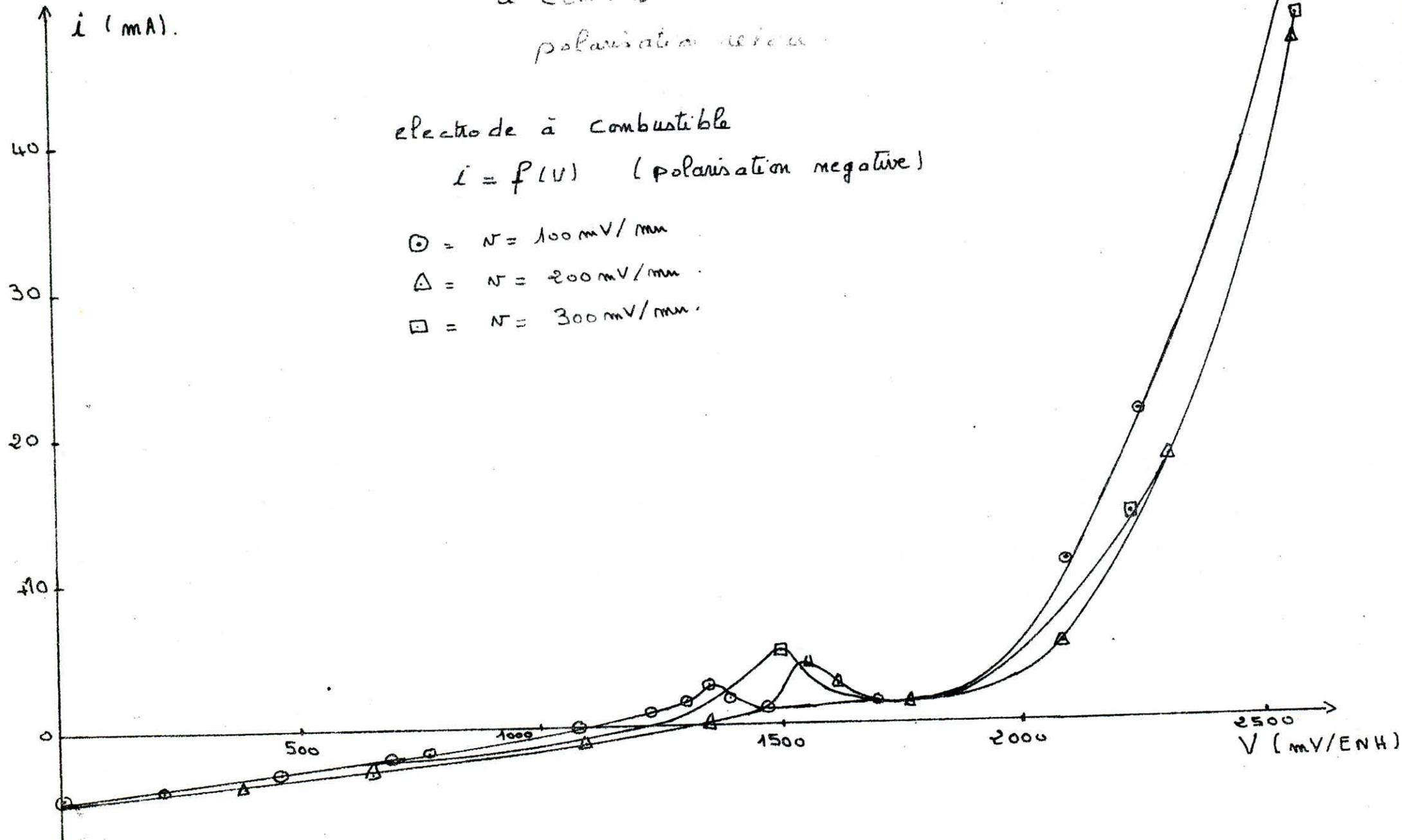
electrode à combustible

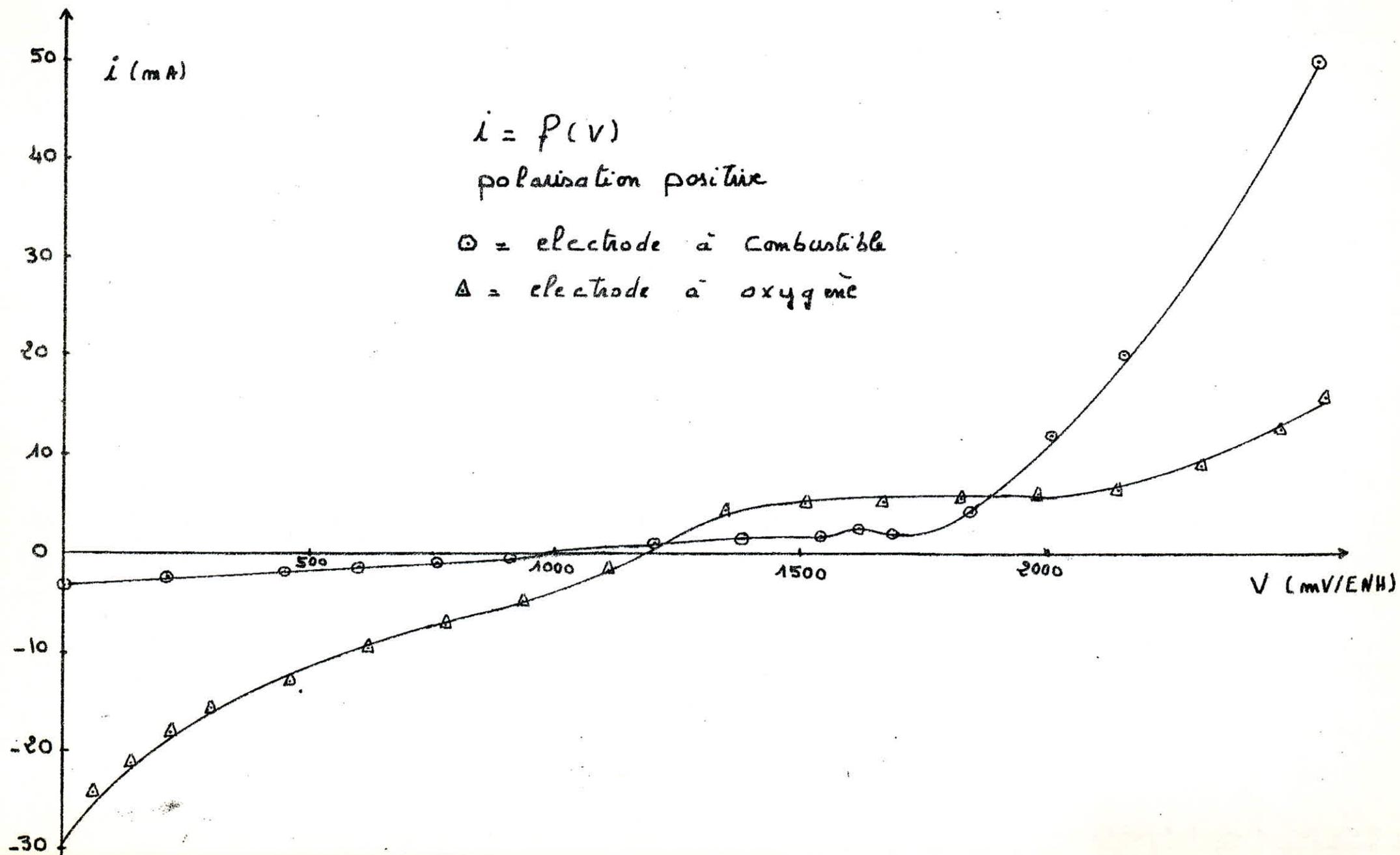
$$i = f(V) \quad (\text{polarisation négative})$$

$$\odot = N = 100 \text{ mV/mm}$$

$$\triangle = N = 200 \text{ mV/mm}$$

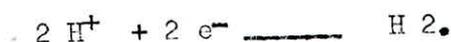
$$\square = N = 300 \text{ mV/mm}$$





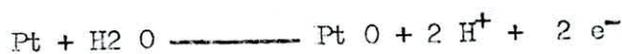
1/ Polarisation positive :

A $V = 0$ mV correspond une intensité de courant $i = -3,2$ mA
 Courant cathodique. Cette intensité croit vers les valeurs moins
 négatives jusqu'à $V = 990$ mV/ENV (tension mixte).
 Ce domaine de tension caractérisé par de faibles intensités de
 courant correspond à la réduction des ions H^+ dans la solution, selon la réduction :



$$E_0 = 0,06 \text{ PH} + \frac{1}{2} H_2$$

La valeur de la tension mixte ($V_{i=0} = 990$ mV) est très différente
 de la tension d'équilibre trouvée pour cette électrode ($V_{eq}=686$ mV)
 Cet écart de tensions est probablement dû à la perturbation
 d'équilibre, par la vitesse de polarisation relativement grande.
 A partir de $V_{i=0}$, l'intensité de courant croit vers les valeurs
 positives impliquant une réaction anodique. Conformément à la
 théorie (II), la réaction anodique mise en jeu est l'oxydation du
 méthanol, selon une réaction électrocatalytique.



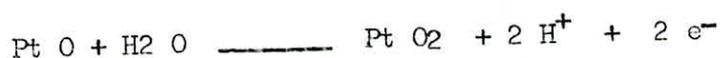
$$E = 0,98 - 0,0591 \text{ PH}$$



Le platine joue le rôle de catalyseur.

A $V = 1620$ mV, la courbe $I - V$ présente un pic d'intensité.

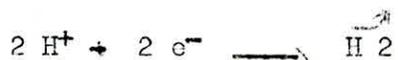
$I_p = 2,2$ mA, impliquant une réaction électrochimique intermédiaire
 qui d'après le diagramme d'équilibre $Pt - H_2 O$ (12) correspond à la
 2^e oxydation du platine selon la réaction.



Cette réaction est suivie d'une 2^e réaction d'oxydation anodique
 qui correspond selon nous aux réactions électrocatalytiques
 précédentes.

Les réactions de cette électrode mettent en jeu trois processus.

- Réaction de réduction cathodique des ions H⁺



-Une réaction intermédiaire électrochimique

-Une réaction d'oxydation anodique du méthanol



2/ Polarisation négative :

Cette courbe se confond avec celle de polarisation positive.

Les réactions à cette électrode sont pratiquement réversibles.

III.1.3. Conclusion :

L'allure des courbes obtenues pour chaque électrodes et les réactions mises en jeu, justifient le choix conforme de chaque électrode.

II.2. Influence de la variation de la vitesse de polarisation :

II.2.1. Électrode à combustible :

a) Variation de la tension mixte.

On a remarqué lors du tracé des courbes I - V pour cette électrode, que la tension mixte variait avec la vitesse de polarisation.

1/ - Polarisation positive

v = 100 mV/mn	V _{i=0} = 1130 mV/ENH
V = 200 mV/mn	V _{i=0} = 1180 mV/ENH
v = 300 mV/mn	V _{i=0} = 1210 mV/ENH

2/ Polarisation négative :

v = 100 mV/mn	V _{i=0} = 1040 mV/ENH
v = 200 mV/mn	V _{i=0} = 1220 mV/ENH
v = 300 m V/mn	V _{i=0} = 1260 mV/ENH

On constate que pour chaque polarisation, la tension mixte varie dans le même sens que celui du balayage puisque cette tension est dépendante de "v", alors on peut dire que la réaction de cette électrode n'est pas rapide.

b) Déplacement du palier de diffusion :

Les caractéristiques des déplacements du palier de diffusion pour différentes vitesses de polarisation se resument ainsi. :

v(mV/mn)	v(v/s)	$v^{1/2}(v^2s^{-1/2})$	i _r (mA)	Tension du palier (mV/ENH).
100	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-2}$	5	v 1 = 1350 v 2 = 1900 v 1/2 = 1240
200	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$5,77 \cdot 10^{-2}$	7	v 1 = 1650 v 2 = 2000 v 1/2 = 1278
300	$6,66 \cdot 10^{-3}$	$7,07 \cdot 10^{-2}$	8	v 1 = 1700 v 2 = 1950 v 1/2 = 1300

On constate d'après ce tableau, que l'intensité limitée varie linéairement avec la vitesse de polarisation, de même que la tension du demi-voque $v_{1/2}$.

En traçant tout d'abord i_L en fonction de $v^{1/2}$, on obtient une droite d'ordonnée 0,85 (mA) et de pente $a = 100$

$$d'où i_L = 100 v^{1/2} + 0,85 \text{ (mA)}.$$

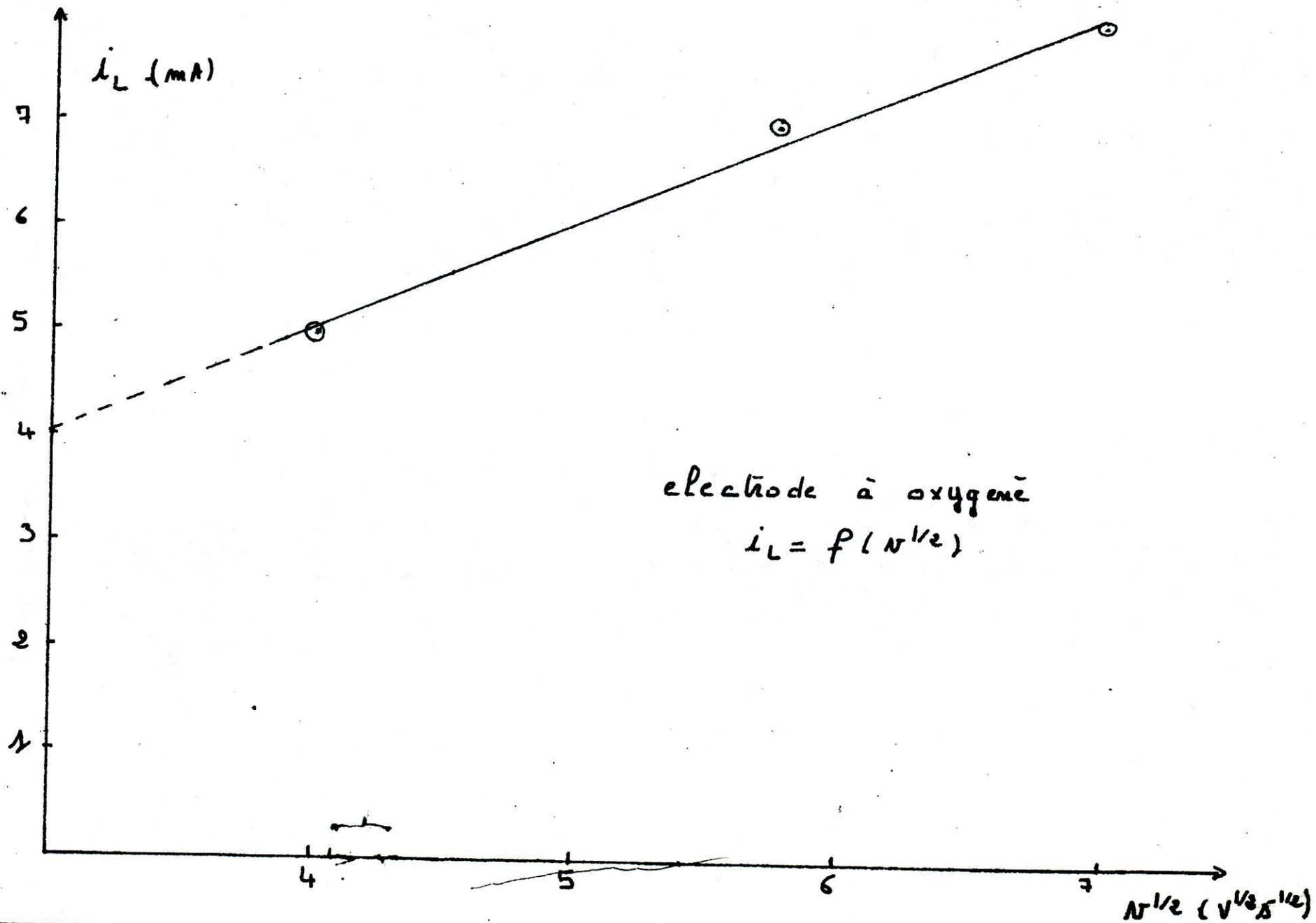
s'achève par $i_{\infty} = k_D \cdot (Red) \cdot c$

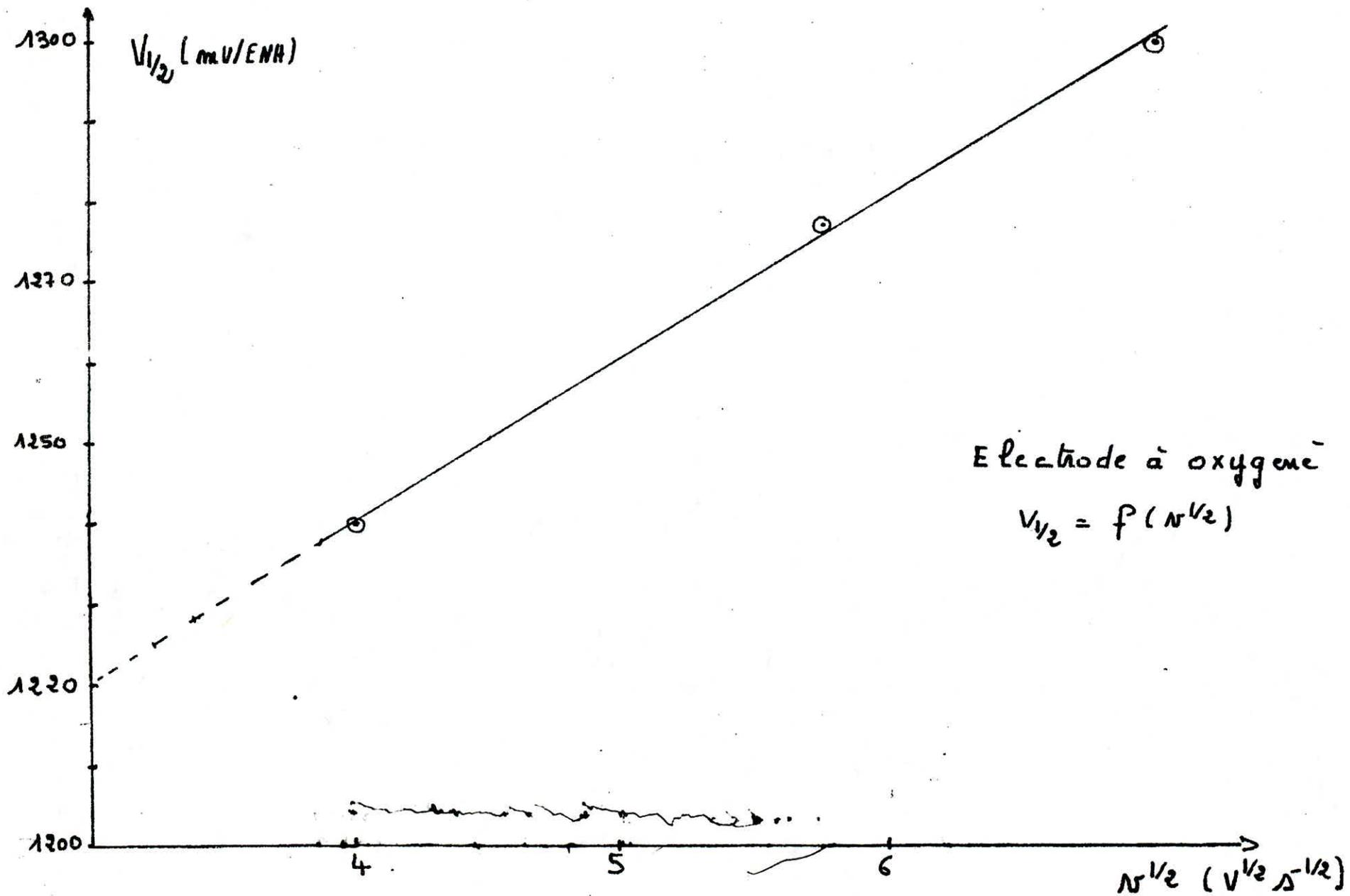
k_D = Constante relative à l'espèce oxydante ou réductrice, elle dépend du milieu, de l'agitation, équivalente à une constante de vitesse.

$$k_D = \frac{nF \cdot S \cdot D_0}{\delta}$$

où D_0 = Coefficient de diffusion de l'espèce.

δ = Epaisseur de la surface S.





L'expression précédente devient sous la forme suivante :

$$k_p(\text{red})_e = 100 v^{1/2} + 0,85$$

D'après cette équation, on voit que la constante k_p dépend de la vitesse de polarisation "v".

En tracant ensuite $V_{1/2}$ en fonction de $v^{1/2}$ on obtient une droite qui a pour équation.

$$V_{1/2} = 2 \cdot 10^3 v^{1/2} + 1160 \text{ (mV)}.$$

La tension de demi-vague $V_{1/2}$ s'écrit pour une réaction d'oxydo-réduction :

$$V_{1/2} = E^{\circ} + \frac{0,058}{m} \log \frac{k_{\text{red}}}{k_{\text{ox}}} \quad \text{à } 25^{\circ}\text{C}$$

Conclusion : Ce qu'on peut conclure d'après ces deux résultats, et puisque la tension de demi-vague dépend de la vitesse de polarisation "v", que les réactions de cette électrode sont lentes.

Les relations $i_L = f(v^{1/2})$ et $V_{1/2} = f(v^{1/2})$ sont approximatives, car elles ont été déterminées pour trois vitesses seulement.

II.2.2. Electrode à combustible :

Les courbes I - V de cette électrode montrent l'existence de pics d'intensité, dont les caractéristiques IP et VP varient avec la vitesse de polarisation "v".

Dans la zone explorée, chaque réaction complète est responsable d'un pic d'intensité IP à la tension VP.

Dans le cas d'une réaction anodique lente, l'intensité du pic a pour expression (9).

$$IP = (\alpha n)^{1/2} (S_T) (D_x)^{1/2} \cdot IXI \cdot v^{1/2}$$

m = nombre d'e- échangés

α = Coefficient de transfert

S_T = Surface d'électrode de travail.

D_x = Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

IXI = Concentration de cette espèce.

v = Vitesse de polarisation.

La tension correspondante au pic a pour expression

$$VP = A + B/\alpha \ln v^{1/2}$$

et la tension du demi-pic s'exprime par

$$VP_{1/2} = A' + B/\alpha \ln v^{1/2}$$

A et A' dépendent de α et non de B (9)

VP et VP/2 dépendent de la vitesse v, mais leur différence reste constante, elle a pour expression à 25° C.

$$(VP - VP/2) = \frac{0,048}{\alpha n} \quad (V)$$

Les résultats des mesures et calculs sont rassemblés dans le tableau suivant :

v(v/1)	v ^{1/2} (v ^{1/2} _s -V ₂)	log v ^{1/2}	IP (mV)	VP(mV)	VP/2(mV)	VP-VP/2
1,66.10 ⁻³	4,07.10 ⁻²	- 1,39	2,2	1620	1650	30
3,33.10 ⁻³	5,77.10 ⁻²	- 1,23	4,0	1635	1668	32
5,00.10 ⁻³	7,07.10 ⁻²	- 1,15	4,8	1650	1690	40
6,66.10 ⁻³	8,16.10 ⁻²	- 1,08	5,5	1664	1712	46

En traçant IP en fonction de v^{1/2} et VP en fonction de log v^{1/2}.

On constate que les quantités IP et VP sont respectivement des fonctions linéaires de v^{1/2} et log v^{1/2}, ceci prouve que l'espèce électroactive est bien dissoute dans l'électrolyte. Comme VP est fonction de "v", alors cette réaction n'est pas rapide.

Le coefficient de transfert α de la réaction d'électrode peut être évalué de trois manières différentes :

- à partir de la pente de la droite IP = f (v^{1/2});
- à partir de la pente de la droite VP = f (log v^{1/2})
- à partir de la différence (VP - VP/2)

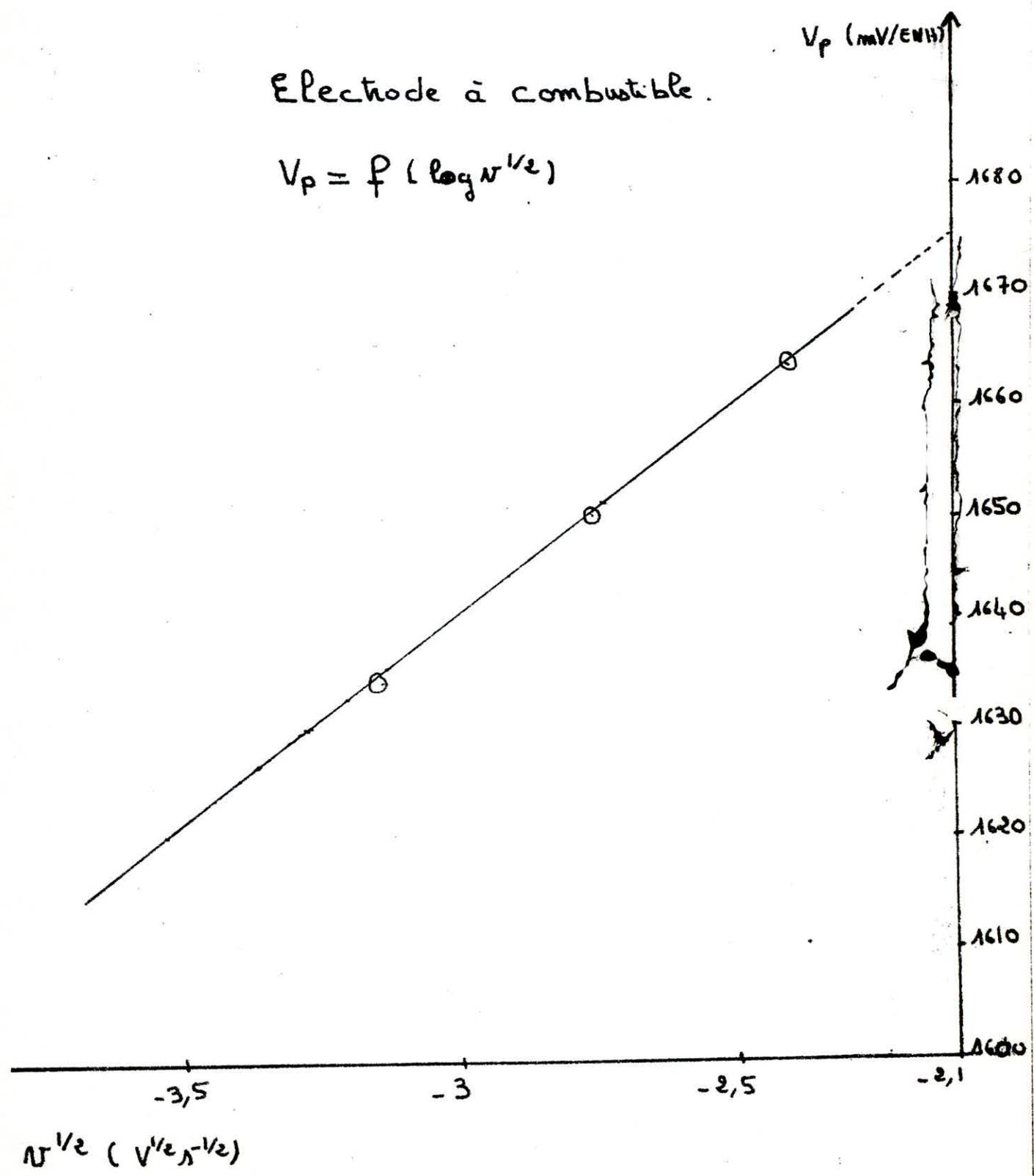
La troisième méthode paraît la plus simple. Théoriquement la différence (VP - VP/2) est indépendante de "v" mais cela n'est pas toujours vérifié (9).

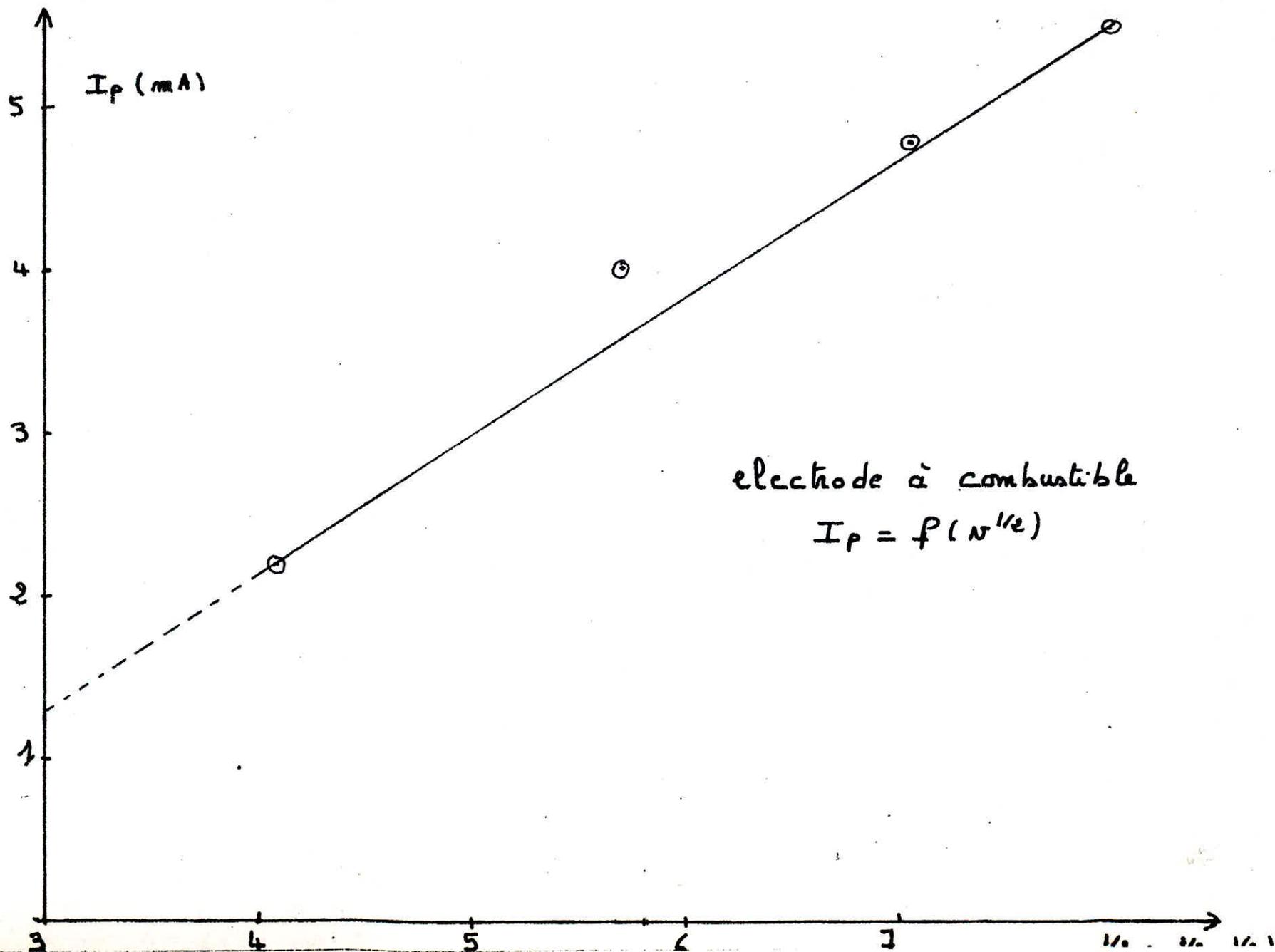
Le coefficient de transfert aura la valeur suivante :

$$\alpha = 0,26$$

Electrode à combustible.

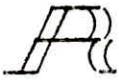
$$V_p = f(\log N^{1/2})$$





Conclusion :

La valeur de α est faible, ce qui prouve que la surface d'électrode n'a pas participé entièrement à la réaction d'électrode. D'où la confirmation que la réaction de cette électrode est lente.

II.  RÉALISATION DE LA PILE :

Dans un premier essai, nous proposons le schéma de montage des éléments de la pile suivant.

La matrice de cette pile étant réalisée avec du plexiglass, les électrodes à combustibles étant plaquées contre cette matrice, l'électrode à oxygène est introduite entre le compartiment à oxygène et celui à combustible, sa solidité mécanique est assurée par la soudure des éléments de la matrice.

(voir schéma ci-joint).

II.1. Détermination de la F.e.m de cette pile :

Dans les conditions supposées optimales de composition, nous avons mesuré la tension de chaque électrode au sein de la pile par rapport à une électrode de référence ($e^{\circ} = + 656$ mV).

- Electrolyte 25 % H₂ SO₄.6N + 75 CH₂O H
- PO₂ = 0,05 bars
- T = 16° C

$$\begin{aligned} \text{Électrode positive} \text{ --- } e_c &= 544 \text{ mV/SI} \\ &= 1200 \text{ mV/ENH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Électrode négative} \text{ --- } e_a &= 49 \text{ mV/SI} \\ &= 705 \text{ mV/ENH.} \end{aligned}$$

Puis à la fin nous avons mesuré la F.e.m de cette pile à l'aide d'un millivoltmètre électronique.

$$\begin{aligned} E &= 475 \text{ mV} \\ &= 0,475 \text{ V} \end{aligned}$$

A partir de la mesure des tensions de deux électrodes la F.e.m de la pile sera :

$$\begin{aligned} E &= e_c - e_a = 495 \text{ mV} \\ &= 0,495 \text{ V} \end{aligned}$$

Les deux valeurs sont pratiquement égales, la différence étant due à la mesure faite à l'aide d'un millivoltmètre électronique à haute impédance d'entrée, au lieu du montage par opposition.

Conclusion :

En comparant cette F.e.m expérimentale à la valeur théorique ($E = 1,1$ V à température ambiante), on constate qu'elle est faible, à peu près la moitié. Cet écart est dû, je pense à la préparation des électrodes.

17.2. Réalisation des batteries :

L'objectif est d'assembler d'une manière compacte et légère, un certain nombre de piles élémentaires, qui seront interconnectés en série ou en parallèle. Le premier mode offre une tension plus élevée, le second une intensité plus élevée.

17.2.1. Choix des matériaux d'assemblage :

Les matériaux retenus doivent être de faible densité, être isolants électriques et avoir une résistance à la corrosion. Les matériaux qui répondent à toutes ces exigences sont les matériaux organiques, tels que le polyméthacrylate de méthyle, résines epoxydes.

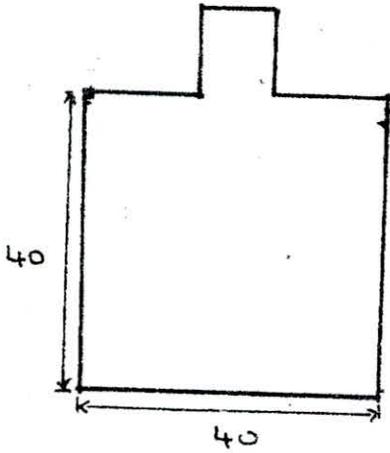
17.2.2. Technique de montage :

Le montage des éléments en parallèle offre des avantages :

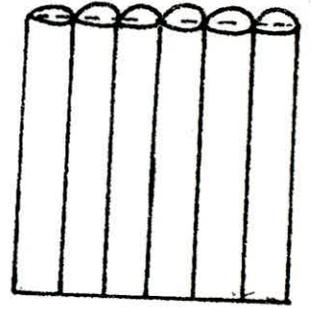
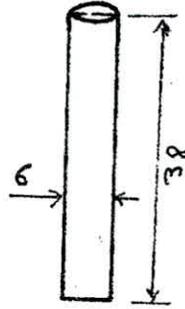
- L'électrolyte peut être commun à plusieurs éléments sans aucun risque de court-circuit.
- L'alimentation en oxygène commune.
- Facilité de ménager les électrodes défectueuses.

Nous proposons dans le cadre de ce travail un dispositif d'assemblage de piles en parallèle.

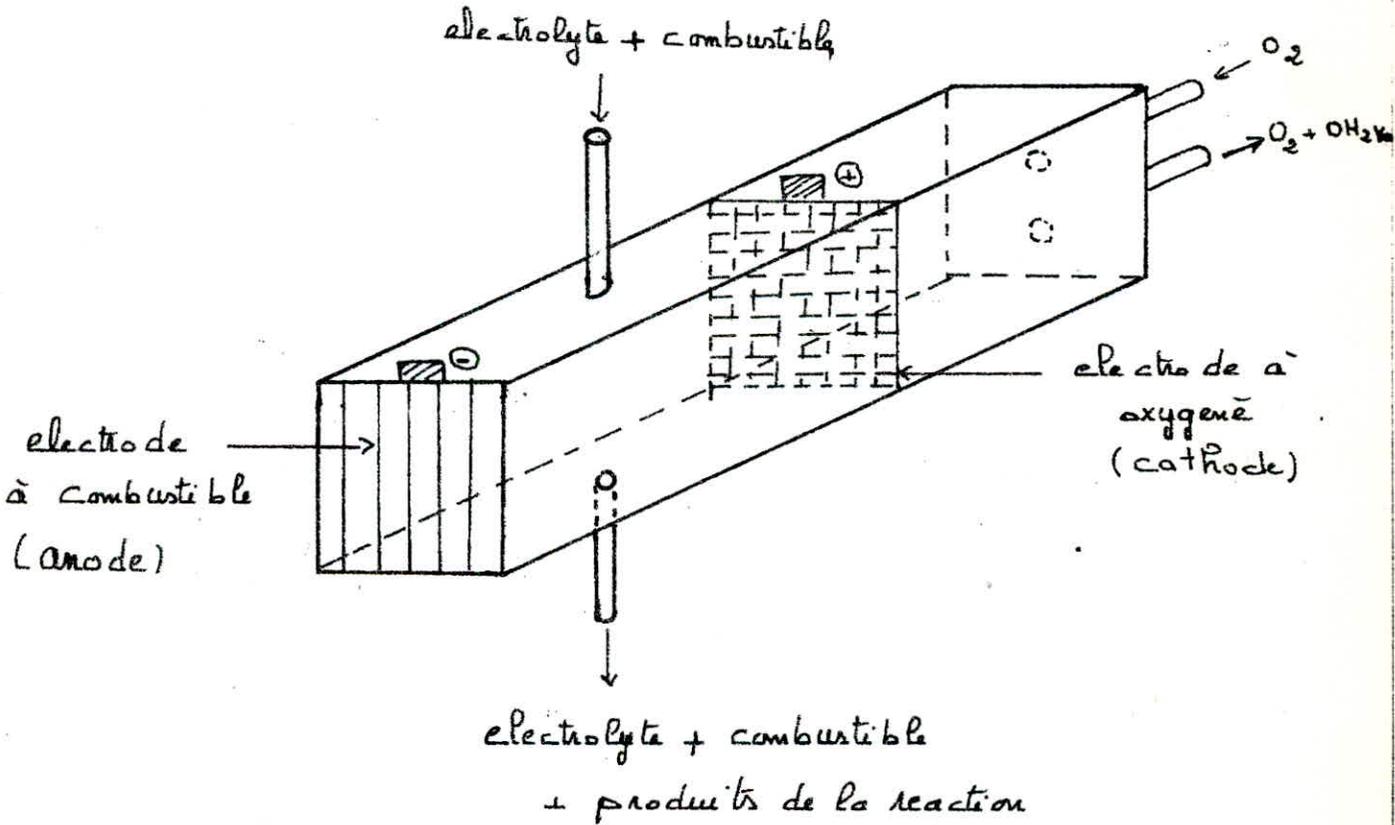
Description et montage de la pile réalisée



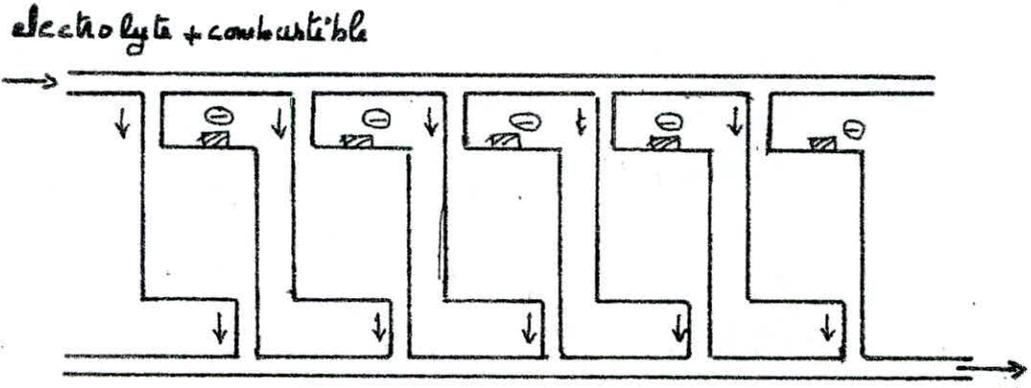
electrode à oxygène
nickel-argent



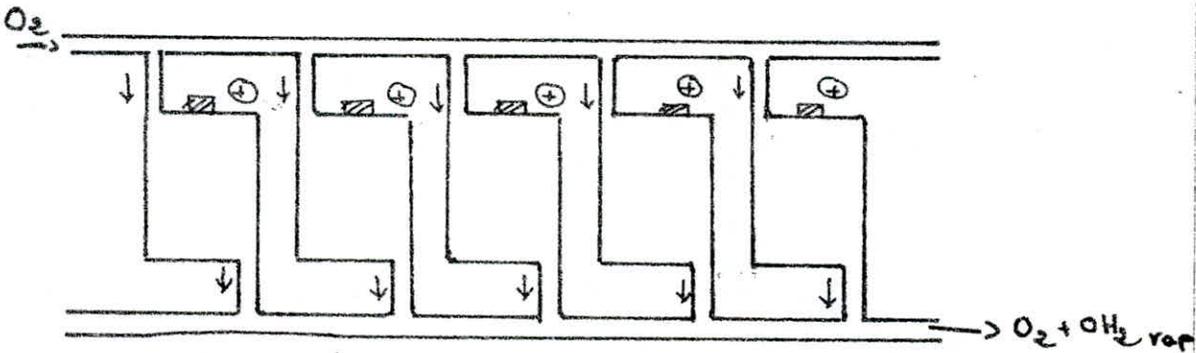
electrode à combustible
6 electrodes en graphite
platinées



Alimentation en parallèle des compartiments à combustible.



Alimentation en parallèle des compartiments à gaz



Dispositif d'assemblage de piles en parallèle

CONCLUSION

Le sujet a été d'une importance considérable, et comme il n'existe pas beaucoup d'informations sur les piles à combustibles, nous avons estimé raisonnable de donner un aperçu théorique détaillé sur ces piles, afin de poser l'ensemble des questions et problèmes rencontrés dans les réalisations de telles piles.

Dans le but de valoriser les matières premières nationales nous avons retenu la pile à combustible dissous (méthanol) en milieu acide (H_2SO_4), à basse température.

Les conditions de fonctionnement de cette pile déterminées expérimentalement =

- mélange électrolyte-combustible

25% H_2SO_4 + 75% C_2H_5OH (% en volume)
(S.V.)

- pression d'oxygène $P_{O_2} = 0.2$ BARS

- température ambiante

Nous ne pouvons considérer ces conditions comme optimales puisque nous n'avons étudié l'influence de tous les paramètres, tel que température; pression d'oxygène, influence du gaz carbonique qui est un produit de la réaction de combustion. En ce qui concerne le CO_2 , on suppose qu'il s'élimine naturellement en milieu acide.

Les résultats expérimentaux de l'étude électrocinétique des électrodes réalisés ont montré que: l'électrode nickel-argent a un comportement cathodique, par contre le graphite platiné a un comportement anodique. Ces résultats justifient le choix conforme des électrodes.

Les vitesses des réactions d'électrodes sont relativement

lentes. Pour remédier à ce problème, il faut activer les électrodes.

Il était souhaitable de considérer des vitesses de polarisation faibles, mais par manque de temps nous n'avons pu le faire.

Dans le cadre de ce travail, nous avons proposé un schéma de montage des éléments de la pile, que nous espérons voir amélioré par la suite. La FEM de cette pile était faible, la moitié de la valeur théorique. Cet écart est probablement dû à l'électrode à combustible (quantité de platine déposée.)

Au terme de cette étude, nous estimons que notre but a été atteint. Nous avons déterminé l'ensemble des paramètres de la pile, à partir desquels nous proposons une maquette. Il aurait été intéressant d'utiliser un autre catalyseur disponible autre que les métaux nobles.

Nous suggérons pour une étude ultérieure d'utiliser le nickel comme catalyseur à l'électrode à combustible, et une électrode en charbon comme électrode à oxygène.

PH	0.12	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	-
V	825.0	824.0	823.8	824.9	824.7	824.6	825.0	-	-	-
T (mm)	0	2	4	6	8	10	15	20	30	-
V (mV/cm)	839.8	836.4	832.5	830.5	829.7	829.7	829.9	829.5	827.7	-
PH	0.30	0.28	0.22	0.19	0.19	0.18	0.19	0.17	0.17	-
T (mm)	40	50	60	70	80	90	100	-	-	-

5% 5.0% H₂SO₄ + 40% CH₃OH + 10% conc. T = 19°C

PH	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.1
V	813.0	810.3	813.4	817.2	816.5	816.2	815.1	815.3	815.5	-
T (mm)	0	2	4	6	8	10	15	20	30	-
V (mV/cm)	831.4	831.2	828.8	826.4	824.4	822.8	820.0	818.8	814.9	-
PH	0.18	0.11	0.08	0.07	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	-
T (mm)	40	50	60	70	80	90	100	110	120	-

2% 7.5% H₂SO₄ + 6N + 25% CH₃OH. T = 21°C

PH	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
V	822.2	822.3	825.3	825.2	827.2	827.4	827.8	827.3	827.2	-
T (mm)	0	2	4	6	8	10	140	120	130	-
V (mV/cm)	824.9	825	824.3	823.9	823.7	823.5	823.4	823.6	822.8	-
PH	0.47	0.29	0.22	0.20	0.19	0.18	0.14	0.13	0.12	-
T (mm)	40	50	60	70	80	90	100	110	120	-

3% 5.0% H₂SO₄ + 50% CH₃OH. T = 20°C

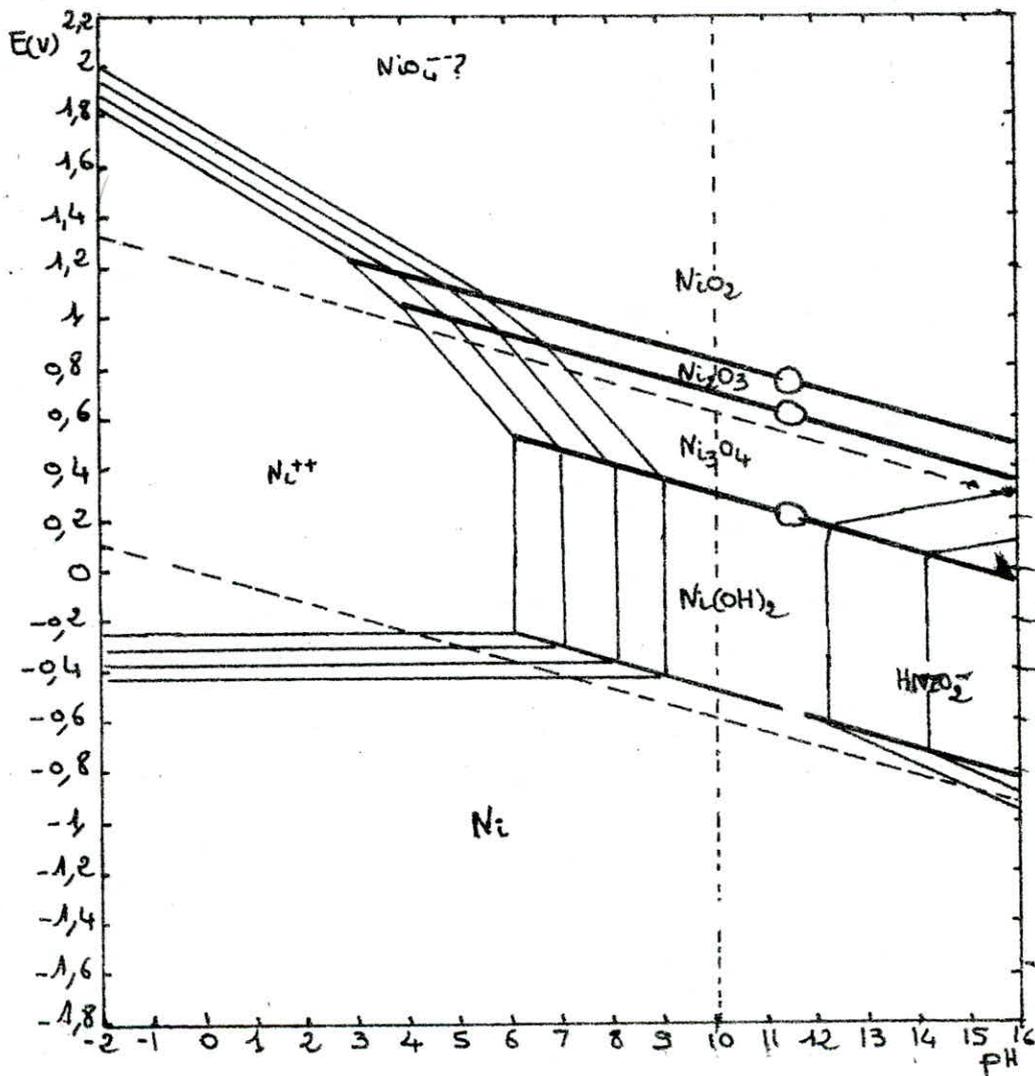


Diagramme d'équilibre tension-pH
du système Nickel-eau à 25°C

Données de la littérature

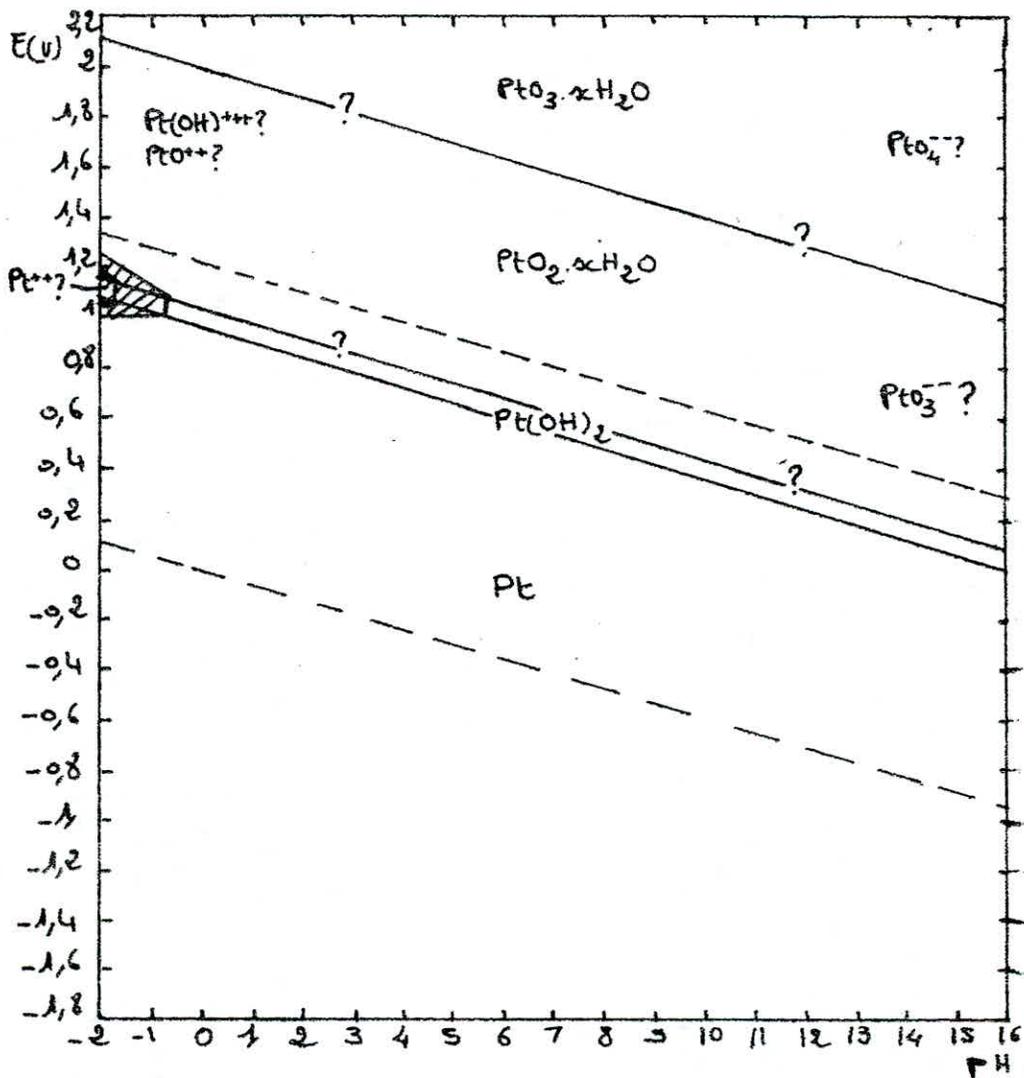


Diagramme d'équilibre tension-pH
du système (Platine-eau) à 25°C.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) MILAZO
Electrochimie t II P(-)
- (2) ED TECHNIP 1965
Piles à combustibles P (359)
- (3) ED TECHNIP 1965
Piles à combustibles P (379)
- (4) ED TECHNIP 1965
Piles à combustibles p(380)
- (5) BOCHRIS and CONWAY
Modern aspects of electrochemistry tIII P(134)
- (6) ED TECHNIP 1965
Piles à combustibles P(373)
- (7) PASCAL
Traité de chimie minerale tIII
- (8) R FOURRE
Chimie physique ED Dunod P (430)
- (9) Jean besson
Manipulations d'electrochimie P(174)
- (10) H.STEPHEN and T?STEPHEN
Solubility of inorganic and organic
componds P (-)

OUVRAGES CONSULTÉS

- 1- Les piles à combustibles -
editions technip 1965
- 2- Principes, technologie , applications des piles à combustibles
combustibles
Editions technip 1972
- 4- G . GORRY
Connaissance des accumulateurs au plomb
collection auto-volt editions Semis
- 5- SE .CHITOUR
Chimie des surfaces
editions OPU
- 6- G. NEZZAL
Electrochimie (cours)
- 7- ANTROPOV
Electrochimie theorique
editions MIR (MOSCOU)
- 8- BOCHRIS and CONWAY

Modern aspects of electrochemistry
edité par plenum press en 1966
- 9- J.BESSON et J.GUITTAR
Manipulations d'electrochimie
MASSON et CIE editeur 1972
- 10- G .MILAZO
Electrochimie tI et tII
edition DUNOD PARIS 1969
- 11- TREYBAL
Mass transfer
Mc GRAW -HILL book compagny NEW YORK 1968
- 12 - PASCAL
Nouveau traite de chimie minerale
MASSON et CIE editeur 1963

13-POURBAIX

Atlas d'equilibres electrochimiques

Gauthier- villar et CIE editeurs paris 1963

14- SYMPOSIUM international d'electrochimie

(sep 1982 LYON FRANCE)

14-a/J .Clavillier and r;parsons

A comparative study of the structural effect in
the electrocatalytic oxydation

14-b/ Y?MEAS ;L.GALICIA ; R. GOMEZ

Activites electrocatalytiques des catalyseurs
bimetalliques

14-C/ H. VANDENBORRE

L'impact de nouvelles tendances catalytiques
dans la conversion d'energie electrochimique

14-d/ P.BRENET

Considerations d'energetique des generateurs
electrochimiques

15- K.MANANDHAR , D.PLEATHER

The preparation of high surface area nichel oxide
electrode for synthesis

journal of applied electrochemistry 9 -11-1979

16- R.LOWD ,ATWOOD

Characterisation of electro-oxidation catalysts

journal of chemical society 10-1979

17- L.SABBATINI ,B.MORELLI

OXYGENE ELECTRODE IN FUSED SALTS

journal of chemical society 12-1979

18- H.STEPHEN and T.STEPHEN

Solubility of organic and inorganic compounds

PERGMAN press Oxford ,LONDON, NEW-YORK 1964

19- WI .MOURRE

Chimie physique
editions Dunod Paris 1965

20- CHARLOT

Les reactions electrochimiques
editions Masson et Cie 1958

21- CHARLOT

Chimie analytique quantitative tI
Masson et Cie editeur 1974

