FCHgo!

Discover the energy of hydrogen

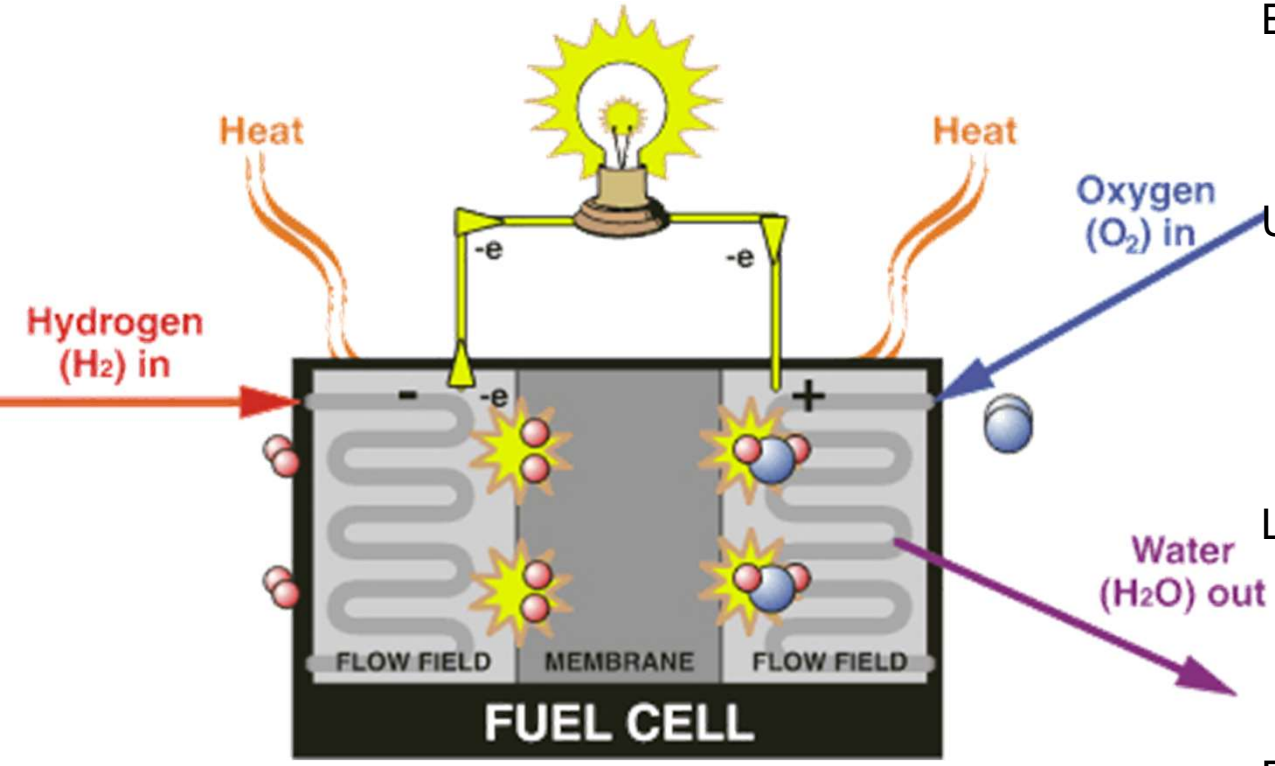
Grzegorz Karwasz
Kamil Fedus

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Matériel didactique : collège et lycée

Partie IV : Pile à combustible à hydrogène

Pile à combustible à hydrogène



En résumé, une pile à combustible est un empilement de Volta qui utilise des éléments gazeux (hydrogène et oxygène, par exemple) au lieu de deux métaux (comme Zn et Cu).

Une **pile à combustible à hydrogène** fonctionne sur le principe de l'électrolyse *inverse* : lors de l'électrolyse, nous fournissons de l'électricité et produisons deux gaz. Dans une pile à combustible, l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour produire de **l'électricité**.

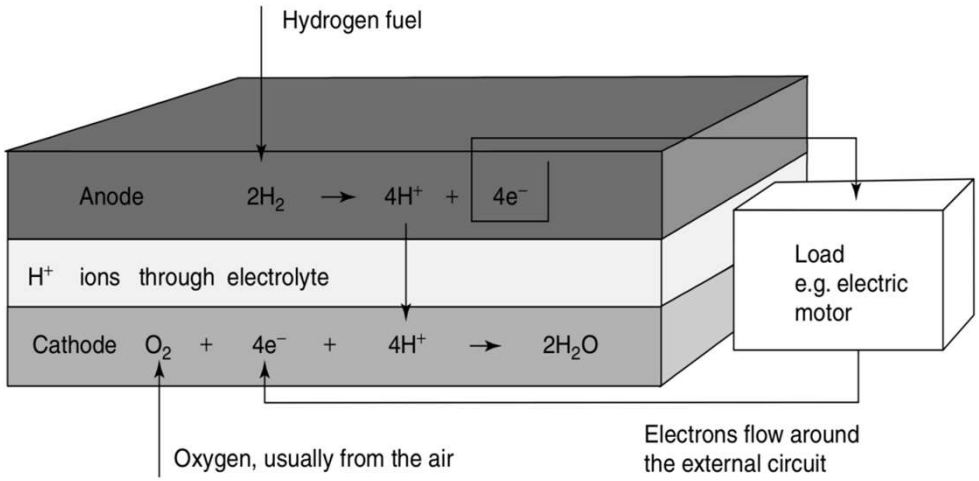
Le principal avantage des piles à combustible est leur rendement élevé : alors que la combustion directe de l'hydrogène (dans l'oxygène) donne un rendement d'environ 30 %, **les piles à combustible peuvent atteindre 80 %.**

Enfin, le processus est **propre et silencieux** : l'eau est le seul sous-produit.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Pile à combustible à hydrogène – définition et principe de fonctionnement

Par définition, une pile à combustible est une pile électrique qui, contrairement aux batteries, peut être alimentée en continu en combustible, de sorte que la production d'électricité est maintenue indéfiniment.



J. Larminie, A . Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons (2000)

Une pile à combustible convertit directement l'hydrogène, ou les combustibles contenant de l'hydrogène, en électricité et en chaleur par la réaction électrochimique de l'hydrogène et de l'oxygène en eau. Le processus implique une électrolyse en sens inverse :

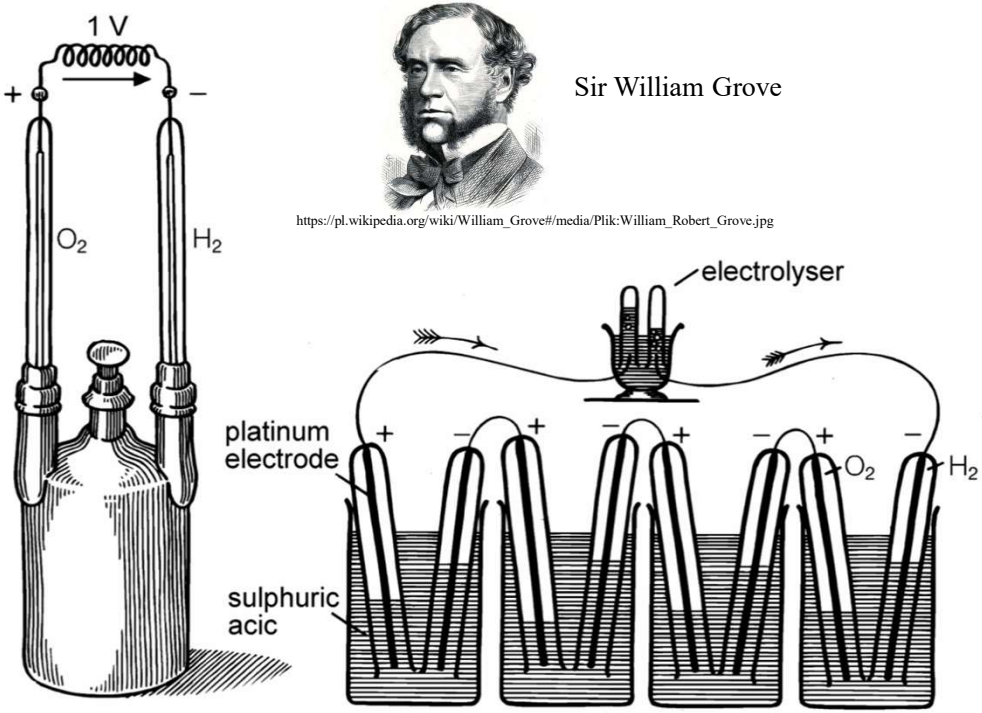
$$2\ H_{2(gas)} + O_{2(gas)} \rightarrow 2\ H_2O + \text{la chaleur}$$

Comme les gaz hydrogène et oxygène sont convertis électrochimiquement en eau, les piles à combustible présentent de nombreux avantages par rapport aux moteurs thermiques. Il s'agit notamment d'un rendement élevé, d'un fonctionnement silencieux et de l'absence d'émissions. Si l'hydrogène est produit à partir de sources d'énergie renouvelables, l'électricité produite peut être véritablement durable.

B. Cook, *An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*, Engineering Science and Education Journal 11 (6): 205 - 216 · (2003)

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

« Batterie à gaz » – la première pile à combustible



Sir William Grove

https://pl.wikipedia.org/wiki/William_Grove#/media/Plik:William_Robert_Grove.jpg

Grove's 'gas battery' (1839) produced a voltage of about 1 volt, shown left. Grove's 'gas chain' powering an electrolyzer (1842), shown right.

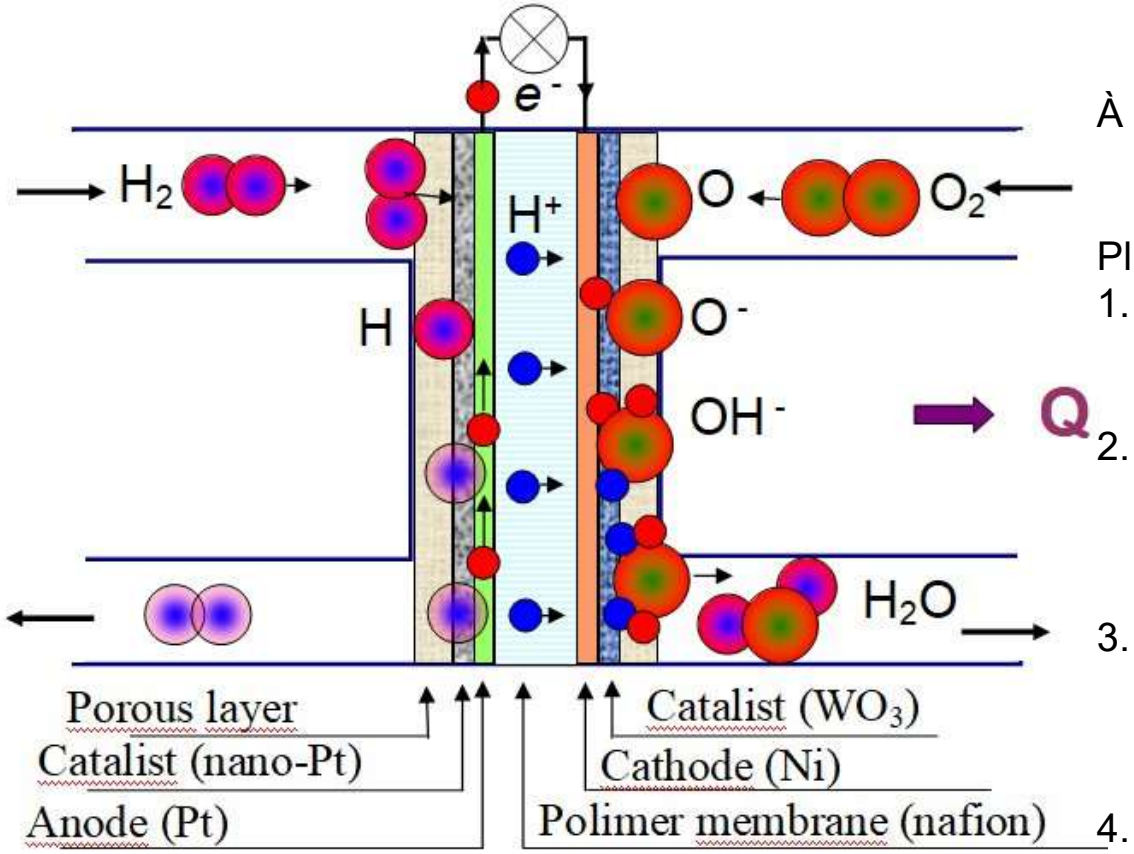
Sir William Grove (1811-96), un avocat britannique (et scientifique amateur) a mis au point la première pile à combustible en 1839. Le principe a été découvert par accident lors d'une expérience d'électrolyse. Lorsque Grove a déconnecté la batterie de l'électrolyseur et connecté les deux électrodes ensemble, il a remarqué qu'un courant circulait dans la direction opposée, consommant l'hydrogène et l'oxygène. Sa batterie à gaz était constituée d'électrodes de platine placées dans des tubes d'hydrogène et d'oxygène immergés dans un bain d'acide sulfurique dilué. Il générait des tensions d'environ un volt.

En 1842, Grove a connecté plusieurs batteries à gaz en série pour former une « chaîne à gaz ». Il utilisait l'électricité générée par la chaîne gazeuse pour alimenter un électrolyseur, séparant l'eau en H et O. Cependant, en raison de problèmes de corrosion des électrodes et d'instabilité des matériaux, la cellule de Grove n'était pas pratique. Par conséquent, il y a eu peu de recherches liées au développement des piles à combustible pendant de nombreuses années jusqu'au milieu du XXe siècle.

B. Cook, *An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*, Engineering Science and Education Journal 11 (6): 205 - 216 · (2003)

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Pile à combustible à hydrogène – schéma de principe



By bleached symbols we show „ghosts" of H_2 molecules:
H_2 disappeared, disintegrating into protons and electrons

À l'instar des applications pratiques des cellules photovoltaïques, la construction d'une pile à hydrogène comporte plusieurs niveaux et est assez complexe.

Plusieurs processus doivent être maintenus :

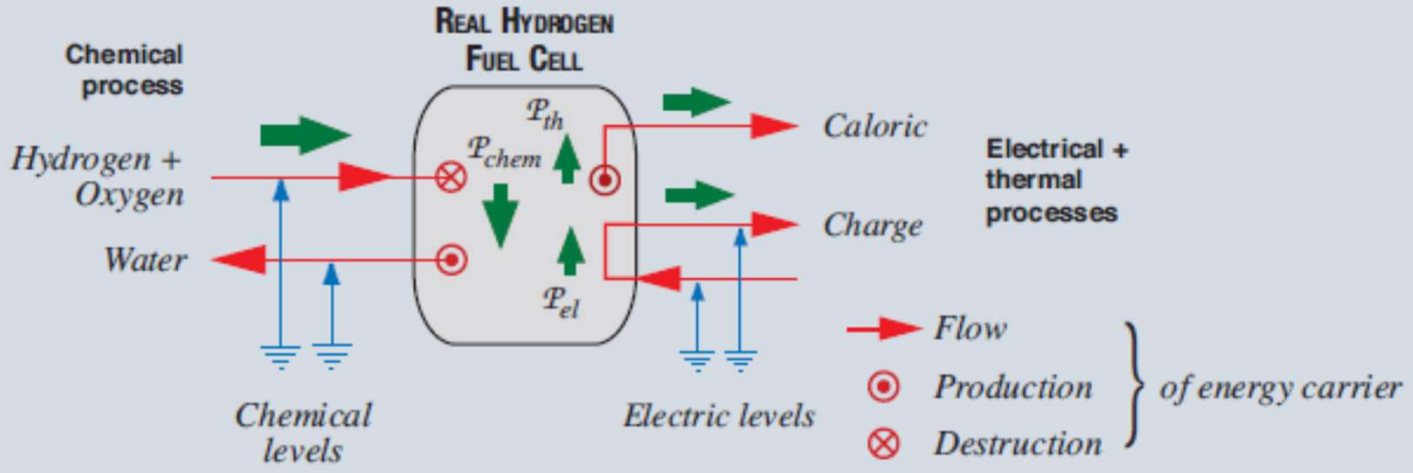
1. L'hydrogène et l'oxygène doivent diffuser vers les électrodes (doivent être capturés par une couche poreuse).
2. L'hydrogène et l'oxygène doivent se dissocier en atomes, un processus qui nécessite beaucoup d'énergie en phase gazeuse ; dans une pile à combustible, ce processus doit être catalysé.
3. Les protons (H^+) de l'hydrogène doivent être capturés par une membrane (Nafion) et transportés vers la cathode ; cette ionisation $H \rightarrow H^+ + e^-$ en phase gazeuse nécessiterait à nouveau de l'énergie
4. Les électrons restants après l'ionisation H doivent être transportés (dans la couche métallique) vers le circuit électrique externe.
5. Du côté de l'oxygène, des processus similaires doivent se produire.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Pile à combustible à hydrogène : production d'électricité

T Real hydrogen fuel cells

A real (hydrogen) fuel cell is fed with hydrogen and oxygen. Their reaction drives an electric and a thermal process in parallel.



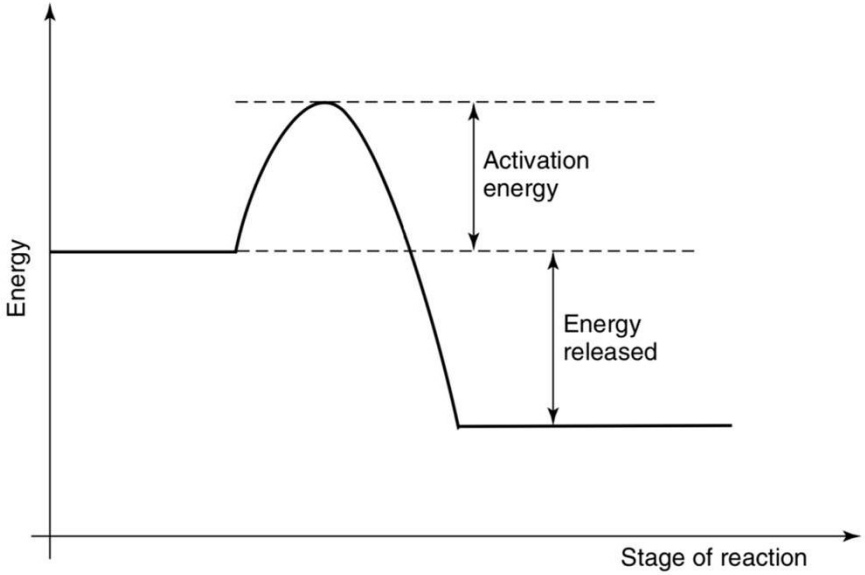
La formation de H_2O à partir de H_2 et de O_2 en phase gazeuse est endothermique, c'est-à-dire qu'elle produit de la chaleur. Il en va de même dans une pile à combustible, même si le rendement global est plus élevé (80 %), c'est-à-dire que la quantité de chaleur produite est plus faible.

Le diagramme montre la clé du processus FC : l'énergie chimique est convertie en courant électrique (flux de charge électrique) et en flux de chaleur.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

La pile à combustible à hydrogène en détail

Qu'est-ce qui limite la tension ?



La différence entre le pic d'énergie d'activation et le point final de la réaction explique également la chaleur générée dans les piles à combustible : le potentiel électrique provient de la différence entre les niveaux d'entrée et de sortie, et l'excédent dégage de la chaleur.

À l'anode, l'hydrogène réagit, libérant de l'énergie. Cependant, ce n'est pas parce que de l'énergie est libérée que la réaction se poursuit à un rythme illimité. Pour déclencher des réactions, il faut fournir une « énergie d'activation » pour surmonter la « colline énergétique ». Si la probabilité qu'une molécule ait suffisamment d'énergie est faible, la réaction se déroulera lentement. Sauf à très haute température, c'est effectivement le cas pour les réactions des piles à combustible.

Les trois principales façons de traiter les réactions lentes sont les suivantes :

- en utilisant des catalyseurs,
- en augmentant la température,
- en augmentant la surface de l'électrode.

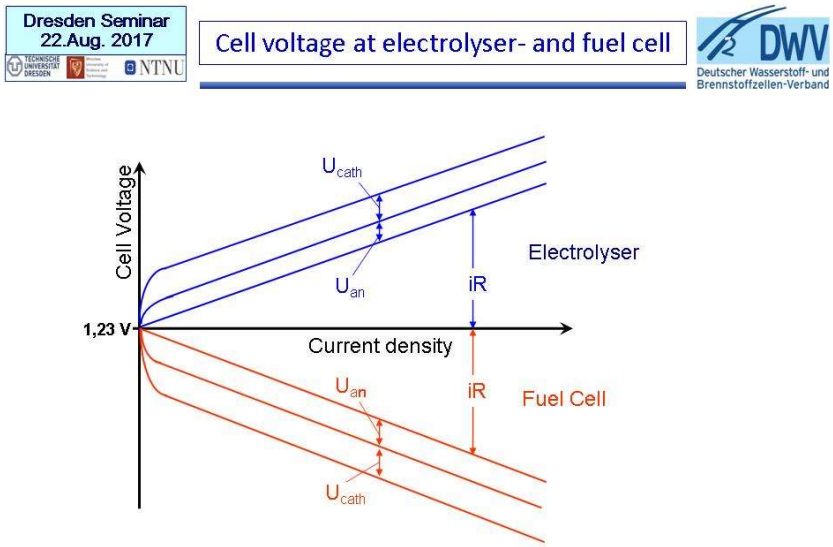
Les deux premières peuvent être appliquées à toute réaction chimique. Cependant, la troisième est spécifique aux piles à combustible et est très importante.

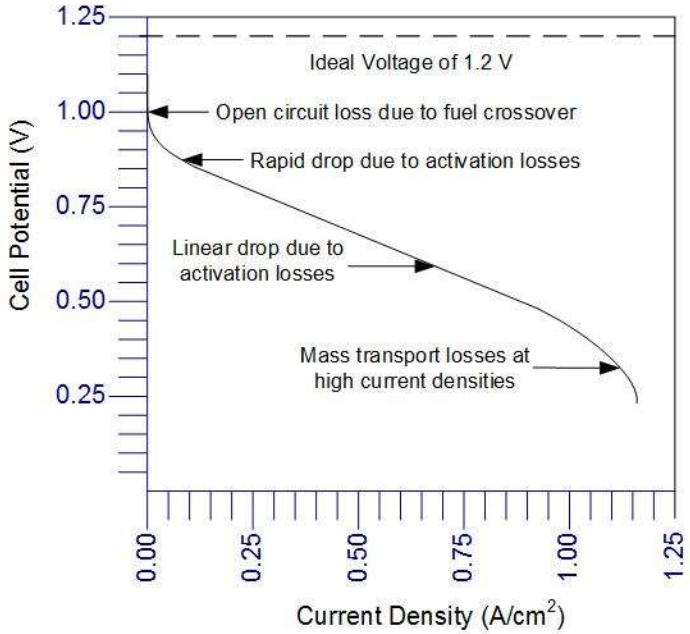
J. Larminie, A . Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons (2000)

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

La pile à combustible à hydrogène en détail

Qu'est-ce qui limite la tension?





L'électricité produite par les CF est limitée non seulement par la conception, mais aussi par les principes fondamentaux des processus physiques et chimiques. Tout comme pour l'électrolyse, le potentiel théorique nécessaire est de 1,23 V, mais dans la pratique, une fraction de volt plus élevée est requise [voir l'expérience], il en va de même pour les piles à combustible : la tension obtenue n'est jamais supérieure à 1,0 V [voir l'expérience]. Ceci est un peu analogue à la tension de polarisation dans les cellules photovoltaïques.

Ensuite, comme dans tout circuit électrique, une charge externe abaisse le potentiel fourni.

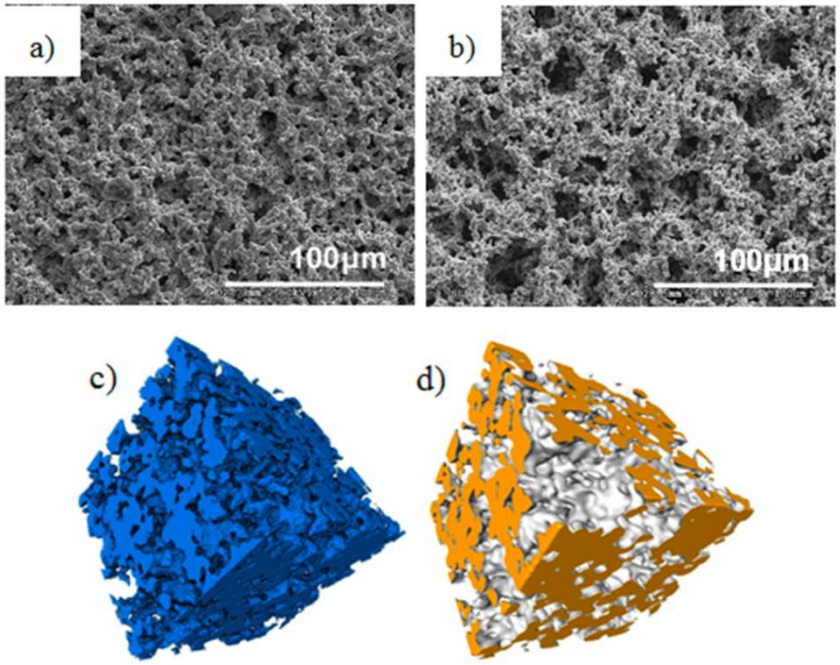
Dans les batteries « normales », nous appellerions cela la résistance interne, voir le panneau de droite.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband/ https://www.fuelcellstore.com/blog-section/polarization-curves

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

La pile à combustible à hydrogène en détail

Électrodes poreuses



(a): SEM image of the anode.
(b): SEM image of the cathode.
(c): 3D micro-computer tomography (CT) image of the cathode.
(d): 3D vector-like model of the cathode microstructure based on micro-CT image

T. Wejrzanowski et al., Journal of Power Technologies 96 (3) (2016) 178–182

La faible « surface de contact » entre le gaz, l'électrode et l'électrolyte est la principale raison du faible courant. Pour résoudre ce problème, la structure de l'électrode est poreuse afin que l'électrolyte d'un côté et le gaz de l'autre côté puissent y pénétrer. Ceci afin de garantir un contact maximal.

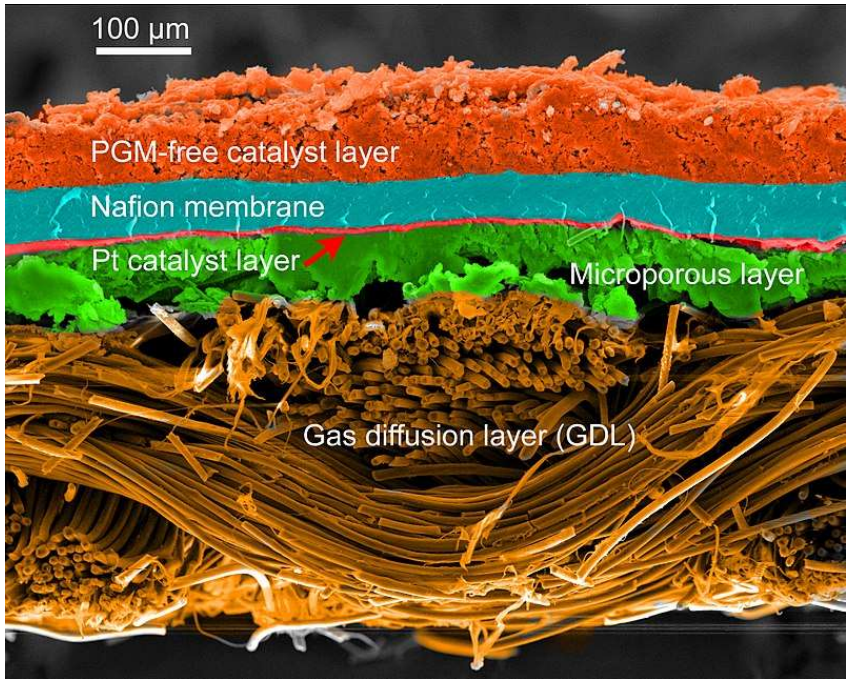
Les électrodes des piles à combustible modernes ont une microstructure qui leur confère des surfaces qui peuvent être des centaines, voire des milliers de fois supérieures à leur surface « longueur × largeur ». La conception microstructurale et la fabrication d'une électrode de pile à combustible est donc une question très importante pour les piles à combustible pratiques. En plus de ces considérations de surface, les électrodes peuvent devoir incorporer un catalyseur et résister à des températures élevées dans un environnement corrosif.

J. Larminie, A . Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons (2000)

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

La pile à combustible à hydrogène en détail

Catalyseurs



Transversal section of the FC central assembly (i.e. membrane) in false colours. Source: Wikipedia

Plusieurs processus doivent avoir lieu au niveau des électrodes :

À l'anode (c'est-à-dire au pôle négatif de la batterie) :
Dissociation des molécules de H_2 en atomes de $H_2 \rightarrow H + H$
Ionisation des atomes d'hydrogène $H \rightarrow H^+$ (proton) + e^+

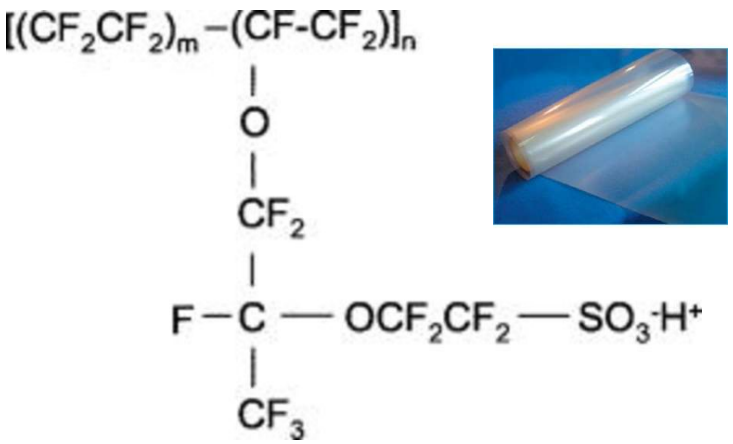
À la cathode :
1. Capture d'un proton et d'un électron par des atomes d'oxygène
$O + H^+ + e^- \rightarrow OH$
2. Fixation d'une deuxième paire de H^+ et e^- pour former H_2O

Comme les réactions à la cathode sont exothermiques (libèrent de l'énergie), la réaction à l'anode nécessite de l'énergie. En phase gazeuse, l'énergie requise serait assez importante - plusieurs eV.
En phase liquide ou dans les réactions ioniques, les énergies sont plus faibles, comme dans la pile de Volta. Maintenant, le catalyseur peut fonctionner.
Le platine nanostructuré (noir) est le catalyseur le plus polyvalent. Malheureusement, il est aussi assez cher.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

La pile à combustible à hydrogène en détail

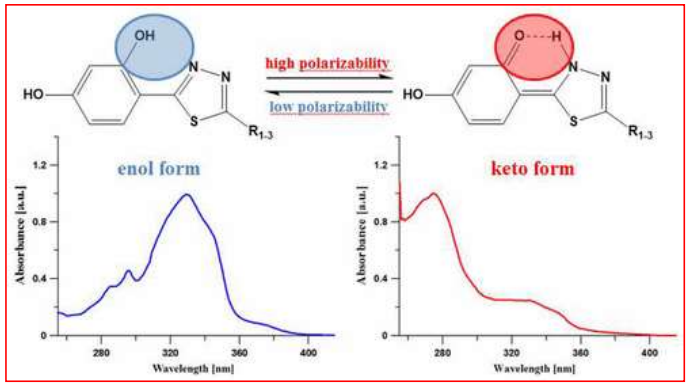
Membrane échangeuse de protons



Si un catalyseur en platine colloïdal est coûteux, le composant clé d'une pile à hydrogène à basse température est une membrane spéciale qui empêche le mélange des gaz, ne conduit pas les électrons, mais transporte les protons.

Voici la structure chimique : il s'agit d'une sorte de polymère fluoré comme le « Téflon » (TM DuPont), mais il contient un groupe acide sulfonique supplémentaire. Ce groupe permet-il à H^+ de « sauter » d'une chaîne de polymère à une autre ?

Le saut de proton est assez courant en chimie. Dans la molécule ci-dessous, l'environnement externe (solvant) peut induire un transfert de protons entre deux groupes fonctionnels adjacents et ainsi changer la nature chimique (et la couleur) de la molécule.



Enfin, les requins utilisent un « radar » avant pour détecter les faibles signaux électriques émis par un poisson effrayé qui se cache dans le sable. Le radar est extrêmement efficace car les protons présents dans un gel spécial sont des porteurs de charge. Utilisera-t-on ce gel dans les piles à combustible ?

Source : Wikipédia / A. Matwijczuk, …, G. Karwasz, M. Gagoś, J. Fluorescence (2017)

http://physicsworld.com/cws/article/news/2016/may/23/protons-swim-with-ease-through-shark-jelly

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Production et stockage de l'hydrogène

L'un des principaux problèmes de la mise en œuvre pratique de la mobilité basée sur l'hydrogène est le stockage du gaz.

Le moyen le plus simple serait un réservoir pressurisé, mais comme le montre la figure, cela prend beaucoup de place.

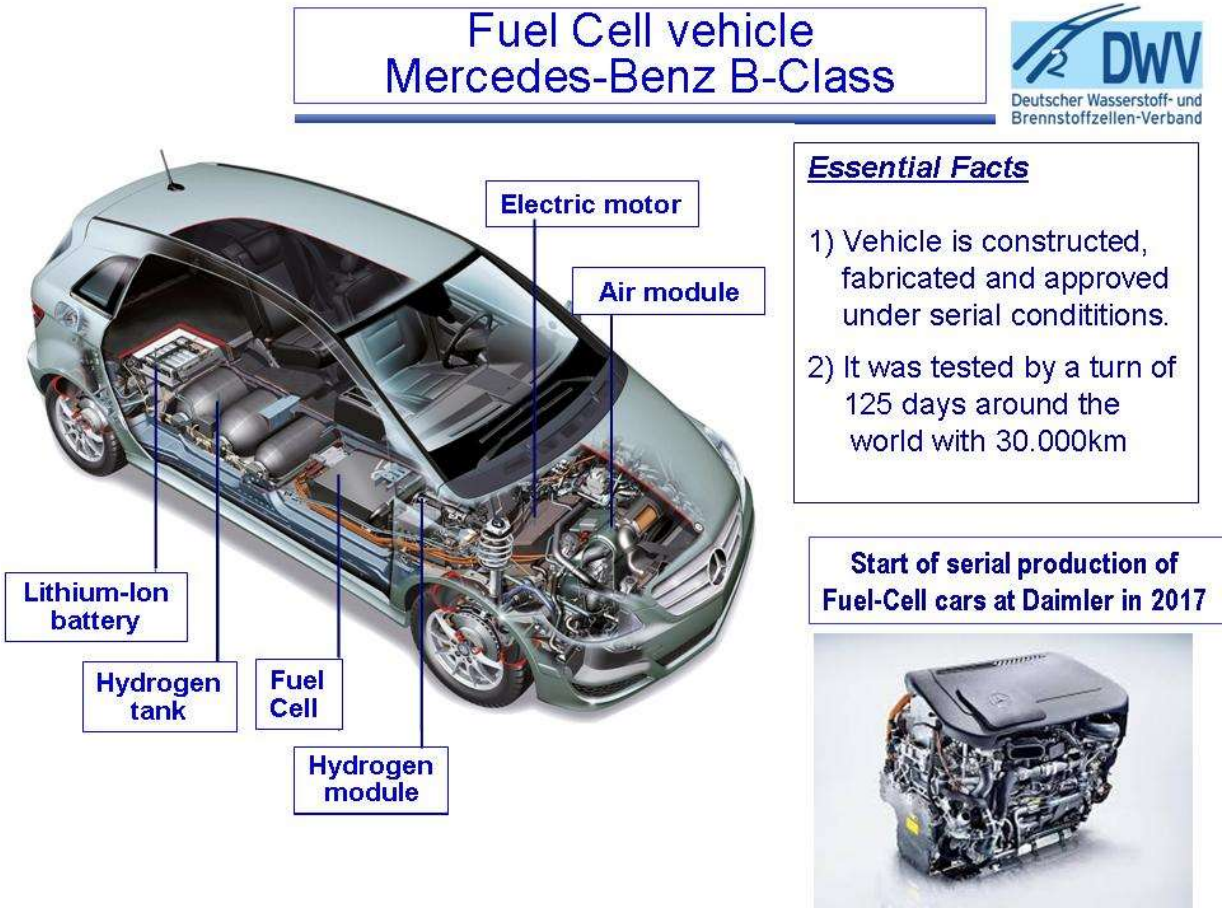
Le H_2 peut également être liquéfié : cela pose des problèmes supplémentaires d'isolation cryogénique, etc.

Le H_2 peut être capturé par quelque chose comme des éponges chimiques : des métaux nanostructurés (Mg, LaNi) ; le problème est de libérer le gaz au moment voulu (par exemple, lorsque la voiture accélère).

Les travaux scientifiques et techniques sont en cours.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Du prototype…



Les principaux constructeurs automobiles ont commencé à mettre en œuvre les piles à hydrogène.

Les problèmes techniques sont nombreux : depuis le stockage de l'hydrogène, l'acheminement gratuit de l'hydrogène vers la pile à combustible, la durabilité de la pile elle-même, tout le système de contrôle et de sécurité, les moteurs électriques et les batteries « tampons » comme celles de la Volta.

Mercedes-Benz a développé un prototype en 2017, mais il n'est toujours pas disponible dans le commerce.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Voiture à hydrogène

Toyota Mirai

Pile à hydrogène à polymère solide, moteur électrique de 150 ch.

Réservoir d'hydrogène 37 l, @ 70 atm. de pression, temps de remplissage 5 minutes.

Autonomie – 300 miles

Accélération de 0 à 60 mph – 9 secondes

Il peut être à vous, pour 389 dollars par mois pendant 36 mois [location] ou 58 500 dollars (seulement).

https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Le réseau de la « bonne volonté »

„Phileas-Bus“ in Cologne
in daily use in public trafic

Source: HyCologne -Wasserstoff Region Rheinland

Les moteurs diesel des bus produisent non seulement du CO_2, mais aussi, bien souvent, d'énormes quantités de nanoparticules de carbone qui sont cancérigènes. Elles sont communément classées comme PM10, mais sont bien plus dangereuses que les poussières ordinaires (de type silice).

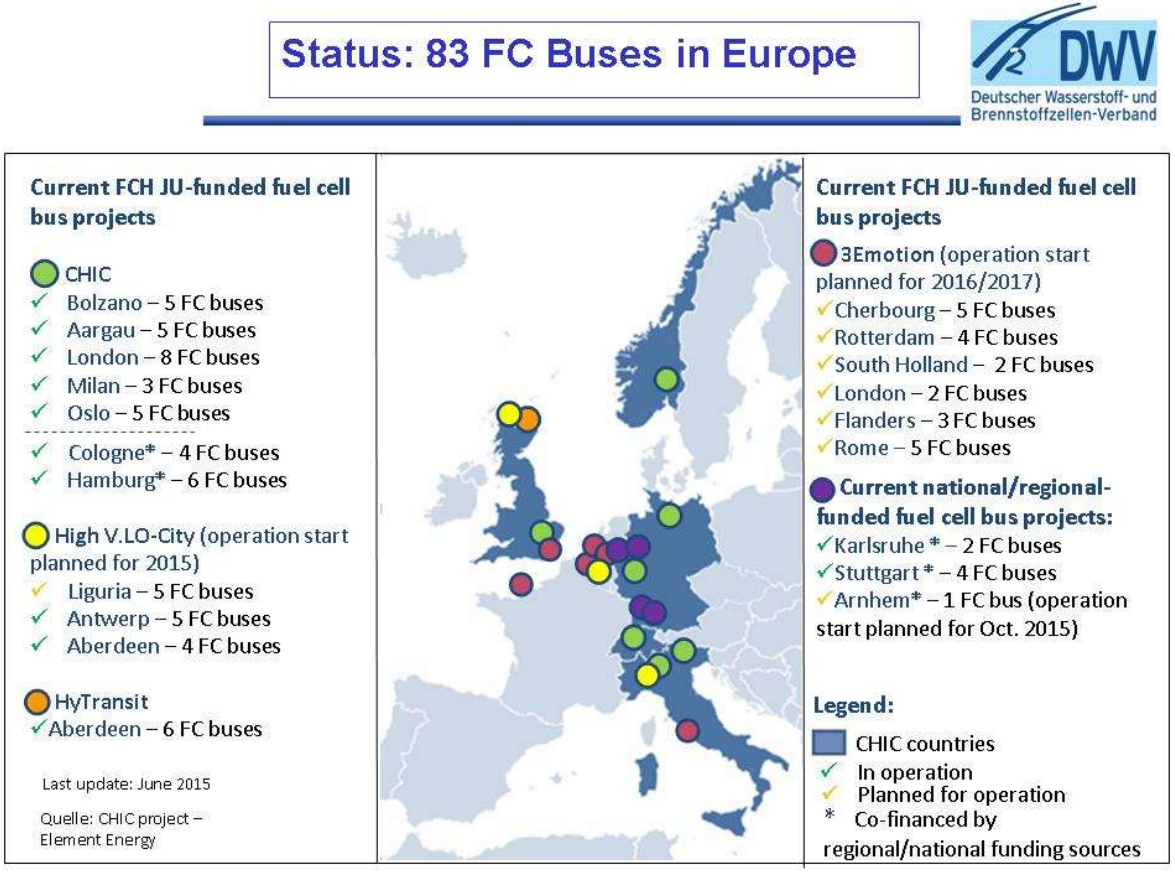
Le bus à hydrogène de Cologne est aujourd'hui 2 à 3 fois plus cher que les bus traditionnels, mais c'est ce qui arrive toujours avec les nouvelles technologies.

Photo GK, this time not in Poland

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband
G. Karwasz worked as expert for Provincia Autonoma of Trento, in subject of air pollution.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Le réseau de la « bonne volonté »



Le problème de la pollution urbaine est urgent dans toute l'Europe (voir la diapositive suivante pour la Pologne).

L'urbanisation dense, le paysage spécifique, les conditions techniques des voitures, etc. font que la qualité de l'air est inférieure aux limites acceptables dans de nombreuses agglomérations européennes.

À ce stade, toute tentative de supprimer la combustion de l'essence est la bienvenue et le coût n'est pas une priorité.

Tout un réseau de pays a décidé de tester des bus à hydrogène, de la Norvège à l'Italie. Maintenant aussi la Pologne.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

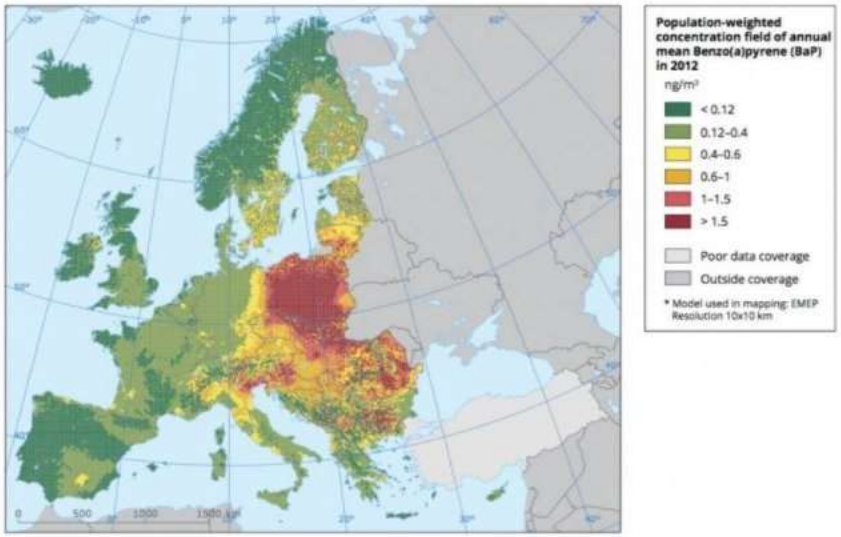
This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Exportation du smog urbain

FOCUS.pl

1/2

Map 10.1 Population-weighted concentration field of annual mean BaP in 2012



Źródło: Komisja Europejska. Dane z 2012 roku

Polska na czele krajów zatruwających powietrze w Unii Europejskiej

1/2. Polska na czele krajów zatruwających powietrze w Unii Europejskiej

Stężenie benzopirenów w powietrzu

« La Pologne au premier rang des pays pollueurs de l'air en Europe ».

La carte montre les concentrations de benzopyrène (un agent cancérigène) provenant de la combustion du charbon.

Non seulement la Pologne produit une énorme quantité de benzopyrène (concentration moyenne dix fois supérieure à la limite autorisée), mais elle l' « exporte » librement vers ses voisins.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Sur les bateaux…

The first fuel cell passenger ship in Hamburg

72,500 kg of CO_2
1000 kg of NOx
220 kg of SOx
40 kg of particles
will **not** be emitted per year!

Source:Alster Touristik GmbH

Les bateaux utilisent des moteurs diesel très puissants qui sont particulièrement polluants. Cette pollution n'est pas ressentie sur l'eau. Cependant, les images satellites montrent des traces des routes empruntées par les bateaux, sous la forme de nuages au-dessus de l'océan.

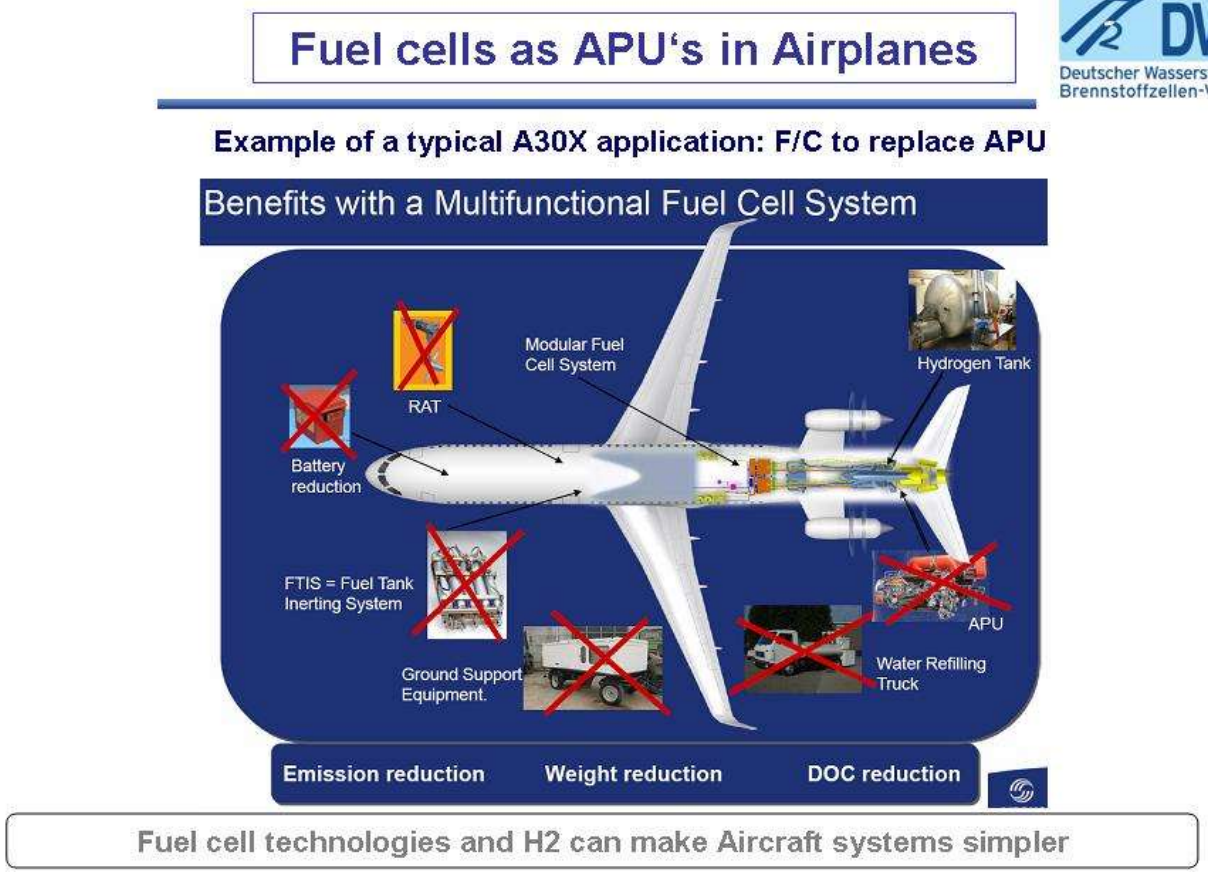
Les moteurs diesel produisent également d'énormes quantités de gaz qui, étant polyatomiques, provoquent un réchauffement climatique à long terme (270 ans dans le cas du N_2O). Le NO_2, à son tour, contribue à la formation de l'ozone troposphérique, qui est cancérigène.

Le SO_2 est très corrosif : ses émissions dans l'hémisphère nord ont « atténué » l'effet du réchauffement climatique au milieu du XXe siècle.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Même dans les avions…



A number of applications are under study: an airplane can be a very far future vision, but compared to the cost of detailed projecting, a *vision* is low-cost research.

Les avions, en particulier les avions militaires, seront probablement les derniers à abandonner l'essence, mais l'énorme trafic de passagers oblige les avionneurs à envisager sérieusement l'hydrogène comme carburant.

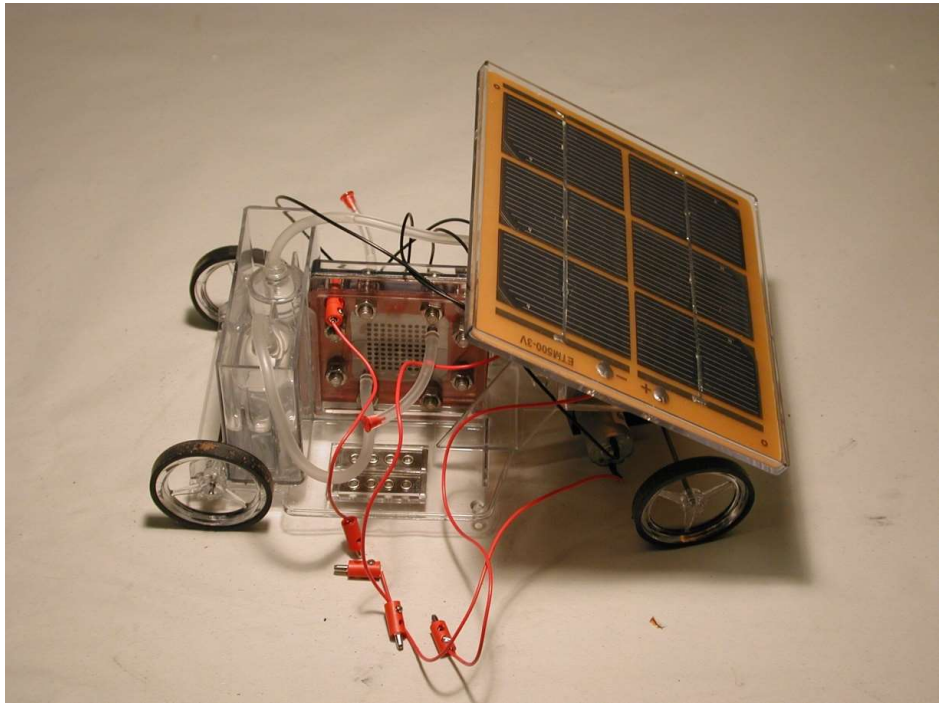
Et l'utilisation de piles à combustible comme générateurs d'électricité dans les avions est probablement assez proche (Airbus A30X ici).

D'autre part, les technologies FC ont pris leur essor lorsqu'elles ont été utilisées dans les vols Apollo.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

La voiture à eau : didactique



Chacun d'entre nous (à l'exception peut-être des hommes politiques, mais encore une fois uniquement s'ils portent une cravate), est conscient du réchauffement de la planète, de la pollution atmosphérique locale et des problèmes économiques (y compris la dépendance politique) liés à l'utilisation de l'essence.

Sur le plan didactique, ce modèle, qui provient de « Cosmos et Tamise », est impressionnant : pendant un cours, le conférencier dit « maintenant, remplissons-le d'eau propre ». Le remplissage se fait à partir d'une bouteille d'eau (n'oubliez pas qu'il doit s'agir d'eau distillée).

N'oubliez pas non plus la lampe sur le pupitre de conférence, apparemment pour la lecture. Et gardez la voiture sous cette lampe. Dès que vous constatez que suffisamment d'hydrogène et d'oxygène sont produits, effectuez le raccordement nécessaire et éloignez la voiture de l'amphithéâtre.

L'effet est étonnant.

Experience of author from a public lecture in Trento, Italy, 2003

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Pour résumer…

Arguments in favor of FCH-Technology

1. Hydrogen is a renewable fuel.
2. Burning hydrogen, or using it in fuel cells, only produces water.
3. Hydrogen working in fuel cells is potentially highly efficient.

Il existe au moins trois arguments en faveur de la technologie des piles à combustible et de l'hydrogène (FCH-T) :
Les combustibles actuels sont pour la plupart non renouvelables. Le charbon, le pétrole et le gaz naturel ont été déposés dans la croûte terrestre il y a longtemps et, une fois utilisés, ils ne reviendront plus.

La combustion de combustibles ordinaires crée des substances qui nuisent à l'environnement de plusieurs façons. Par exemple, ils polluent l'air que nous respirons et l'eau que nous buvons. Plus important encore, le dioxyde de carbone produit par la combustion du charbon, du pétrole et du gaz naturel réchauffe notre planète à un rythme qui sera inacceptable pour les générations futures – et qui ne devrait pas l'être pour nous.

D'un point de vue physique et technique, brûler des combustibles est un gaspillage – produire de la chaleur n'est pas ce que nous devrions faire. Il existe de meilleures façons, du moins en théorie, d'un point de vue scientifique et technique de base, d'utiliser les carburants.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Débat d'élèves

Trouvez le plus grand nombre possible d'applications pratiques (ou de prototypes d'applications) des piles à hydrogène.

Apportez différents morceaux de films polymères à la prochaine leçon : vérifiez leur épaisseur et leur rugosité de surface. Comparez avec le film de Nafion (du professeur).

Voir la présentation séparée avec les expériences sur les piles à combustible.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.
The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.