

CHAPITRE I

Généralités sur les piles à combustible

I.1 Introduction

L'énergie a une importance telle que nous en sommes devenus dépendants. L'économie de plusieurs pays producteurs de pétrole est basée sur les hydrocarbures, alors que ceux-ci tendent à disparaître [M.B12]. Il est donc devenu indispensable de trouver une source d'énergie alternative. Mais comment remplacer cette source d'énergie fossile par une nouvelle plus propre et plus efficace ? Parmi les solutions: l'énergie solaire (thermique et photovoltaïque), l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie de la biomasse, la géothermie et vu les préoccupations liées à la consommation globale d'énergie, électrique en particulier, et aux contraintes environnementales, une nouvelle méthode de conversion d'énergie s'impose: la pile à combustible.

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Elle est considérée comme une solution très prometteuse pour la production décentralisée d'énergie électrique ainsi que pour l'alimentation des véhicules électriques [P.May10]

Les piles à combustible ne diffèrent que par la nature de leur électrolyte. Leur température de fonctionnement dépend des matériaux employés : il existe des piles qui fonctionnent à température ambiante, d'autres qui fonctionnent à température élevée. La température caractérise généralement le type d'application : les piles à basse température ne devraient être utilisées que lorsque la chaleur haute température n'est pas utile. Par contre, les piles à haute température sont intéressantes pour les systèmes de cogénération pour lesquels la demande thermique est importante.

Le but de ce chapitre est de présenter les connaissances nécessaires sur la pile à combustible (PAC) afin de préciser les notions structurelles de notre principal thème d'étude. Nous commençons par un bref historique sur la découverte et l'évolution des piles à combustible. Ensuite, Nous exposons les avantages et les inconvénients des différentes piles, leur type d'application et leur durée de vie. Enfin une description détaillée du système dans le but de bien comprendre son fonctionnement est donnée.

I.2 Historique des piles à combustible

Les piles à combustible constituent un cas très particulier dans l'histoire des technologies : leur principe est connu depuis plus de 200 ans, mais les applications sont encore aujourd'hui au stade du développement. L'histoire des piles à combustible est ponctuée par une succession de périodes de recherches intenses et d'abandon relatif. Après l'âge des précurseurs, un premier développement se produit au début des années 1960, mais il est suivi d'une période de ralentissement de la recherche. Un regain pour cette technique est apparu au début des années 1990 et se poursuit aujourd'hui [P.May10].

I.2.1 Précurseur

En 1802, Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse et met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre le dioxygène et le dihydrogène. Le principe de la pile à combustible est publié par un chercheur suisse, Christian-Friedrich Schönbein, dans le Philosophical Magazine en janvier 1839. Peu de temps après, l'anglais Sir William-Robert Grove réalise la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et de l'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte (figure I.1). Pendant de nombreuses années, des recherches se poursuivent, mais sans aboutir au stade des applications.

I.2.2 Premier Développement

Entre 1950 et 1965, de nombreux scientifiques et industriels se lancent dans les recherches sur les piles à combustible. Les premières applications ont concerné les domaines militaire et spatial. La pile à combustible a été adoptée par l'armée américaine pour équiper des sous-marins, puis par la NASA pour des engins spatiaux dans les années 1960 avec les programmes Gemini et Apollo. Les problèmes de coût et les performances insuffisantes cantonnent longtemps les piles à combustibles à des applications très spécifiques. Les travaux de recherche se ralentissent.

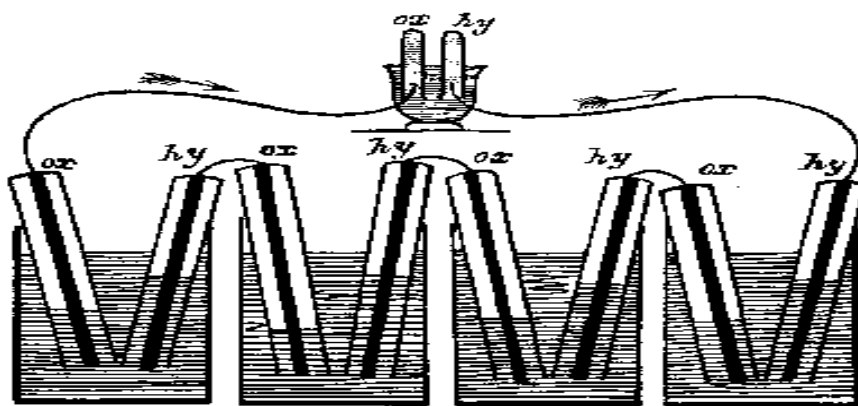


Figure I.1 Pile à combustible de Grove.

I.2.3 Renouveau de la recherche

Depuis les années 1970, les problèmes liés à la consommation mondiale d'énergie sont de plus en plus aigus. Les sources d'énergie fossile s'épuisent alors que la demande augmente. Les questions environnementales rencontrent de plus en plus d'échos. De nombreuses recherches sont entreprises pour mieux exploiter les énergies renouvelables et pour mieux maîtriser la consommation. La pile à combustible bénéficie d'un regain d'intérêt, même pour des applications grand public comme l'automobile. De nombreuses réalisations se concrétisent et les études en cours permettent de grands espoirs pour l'avenir des piles à combustible.

I.3 Généralités sur la pile à combustible

I.3.1 Principe de fonctionnement

La PAC est un générateur électrochimique basé sur le procédé inverse de l'électrolyse. Ce générateur génère de l'électricité en mettant en jeu sans les mélanger un combustible et un comburant à travers un électrolyte. La réaction globale du procédé est décrite ci-dessous [I.V.EXP04].



La PAC se compose des cellules unitaires. Une cellule est constituée d'une anode et d'une cathode alimentée en comburant et combustible respectivement. Ces deux éléments sont séparés par un électrolyte et deux électrodes. L'électrolyte, solide ou liquide, doit permettre la circulation des ions sous une forme plus ou moins hydratée en empêchant aux électrons de passer. Les électrodes constituent les points de connexion au circuit électrique externe. Elles sont généralement construites avec des matériaux poreux complémentés par des catalyseurs.

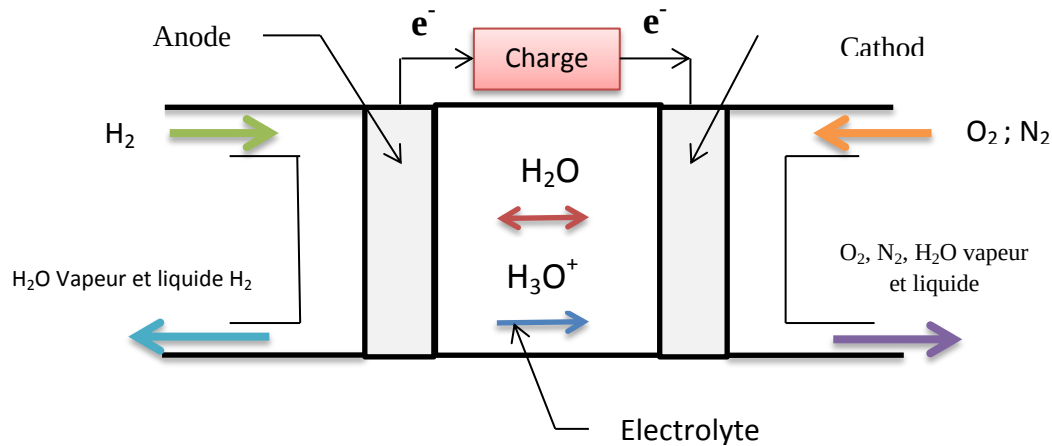


Figure I.2 Schéma d'une pile H_2/O_2 (air).

Du fait de la faible puissance générée par une cellule unitaire, plusieurs cellules sont connectées en série pour constituer des stacks. On augmente ainsi la valeur de la tension de sortie ce qui facilite l'utilisation de l'énergie électrique. Cependant, cela exige la présence d'un élément additionnel entre les cellules, la plaque bipolaire. Celle-ci, conductrice électriquement, ne doit en aucun cas autoriser le contact entre l'hydrogène et l'oxygène qui passent à son travers.

L'énergie électrique générée par une PAC est caractérisée par une relation non linéaire entre la tension et le courant, qui ont respectivement une petite et une grande valeur. Cette réponse électrique dépend du courant de la pile, de la température et de la concentration des espèces chimiques principalement.

Les combustibles les plus utilisés sont l'hydrogène, le gaz naturel, le monoxyde de carbone et le méthanol. Le choix du combustible dépend énormément du type de PAC et de l'application. Le comburant est généralement l'oxygène de l'air.

Si la PAC est alimentée en hydrogène et en oxygène purs, les seuls sous-produits sont de la chaleur et de l'eau sans aucune émission polluante. Du fait de la qualité de la chaleur produite, son exploitation est envisageable : chauffage, cogénération (exploitation simultanée de la chaleur

et de l'électricité générée par la PAC) ou cycle combiné (combinaison d'une PAC avec une turbine, généralement). Ceci augmente donc le rendement global et élargit le domaine d'applications.

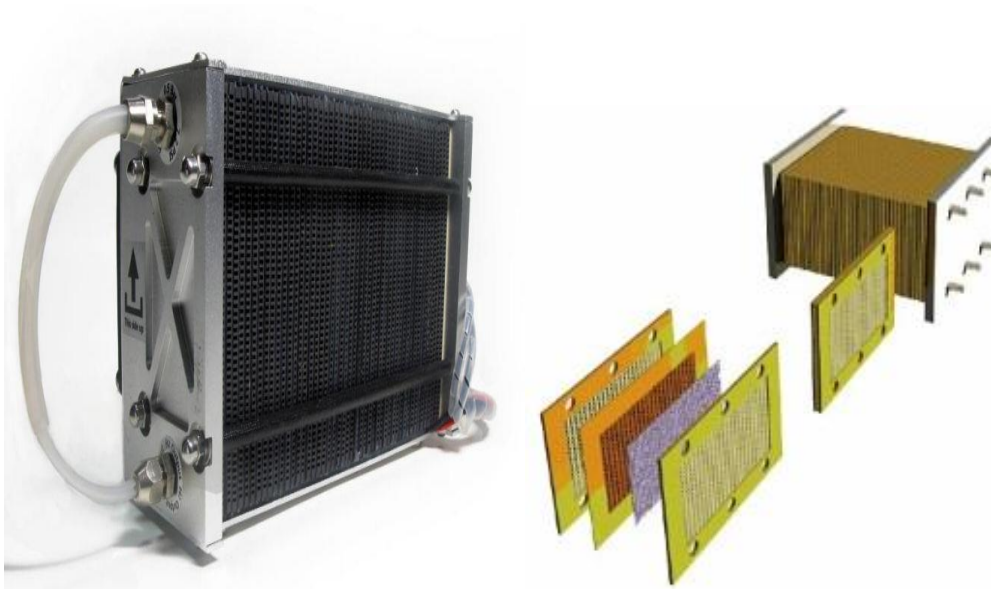


Figure I.3 Stacks de PAC.

A la différence des piles et des batteries classiques, la PAC a besoin de renouveler et d'évacuer continûment les réactifs et les sous-produits pour fonctionner. Donc, la production d'énergie n'implique pas une dégradation de la structure de la PAC.

I.4 Les différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont généralement classifiées par le type d'électrolyte utilisé. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) qui est en fait une PEMFC, mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement, on distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cell), les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC, les piles à méthanol direct ou DMFC et les piles à acide phosphorique ou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C. Deux types ont été développés, soit les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) et les piles à oxyde solide ou SOFC

(Solid Oxide Fuel Cell). Le tableau 1 récapitule les différents types de piles avec leurs caractéristiques respectives [J.Pau09].

Tableau I.1 Les différents types de piles avec leurs caractéristiques respectives.

	PEM	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Température	60 - 100 °C	60 – 100 °C	60-80 °C	180-220 °C	600 – 700°C	650 –1000°C
Electrolyte	Solide Membrane polymère	Solide Acide fort/ Membrane	Liquide Alcaline	Liquide immobilisé H3PO4	Liquide immobilisé Carbonate fondu	Solide Céramiques à base d'oxydes
Electrodes	Téflon avec carbone et platine	Téflon avec carbone et platine	Nickel	Téflon avec papier de carbone ou carbone platiné	Oxyde de Ni et alliages de Ni	Nickel
Ion active	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ⁻
Catalyseur	Pt	Pt	Pt or Ni	Pt	Ni	Pérovskites
Principaux poisons	CO	CO	CO, CO ₂ et CH ₄	CO et S	S	S
Aspects électriques	700 mV 600 - 750 mA/cm2 420 - 500mW/cm2	500-600 mV 100 – 200 mA/cm2 200 mW/cm2	600 - 800 mV 100 - 400 mA/cm2 80 – 240 mW/cm2	600 - 800 mV 100 -400 mA/cm2 80- 240 mW/cm2	750 - 900 mV 100 et 200 mA/cm2 900 et 150 mW/cm2	650 - 840 mV 200 - 400 mA/cm2 260 – 335 mW/cm2
Gestion de l'eau	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Produits gazeux	Produits gazeux
Rendement électrique	32 - 40 %	32 - 40 %	55 - 60 %	36 - 45 %	43 - 60 %	50 - 55%
Cogénération	Difficile	Très difficile	Très difficile	Très difficile	Facile	Très difficile
Combustible le plus probable	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène	Hydrogène (gaz naturel)	Méthane, hydrogène ou gaz naturel	Méthane, gaz naturel
Etat de la technologie	Assez mature	Expérimental	Mature	Aboutie	Pas encore mature	Expérimental
Avantage	Compacité Dynamique Coût	Coût Combustible	Rendement Bien connue Densité volumique	Cogénération Bien connue Fiabilité	Cogénération Combustibles possibles	Cogénération Combustibles possible
Inconvénient	Cogénération Combustibles possibles	Réponse dynamique Diffusion travers la membrane	Empoisonnement des catalyseurs	Coût d'investissement Amélioration	Coût d'investissement	Coût d'investissement
Domaine d'application probable	Transport Stationnaire Portable	Transport Portable	Spatial	Stationnaire en cogénération	Stationnaire en cogénération	Stationnaire en cogénération

La figure (I.4) représente les différents types des piles à combustible.

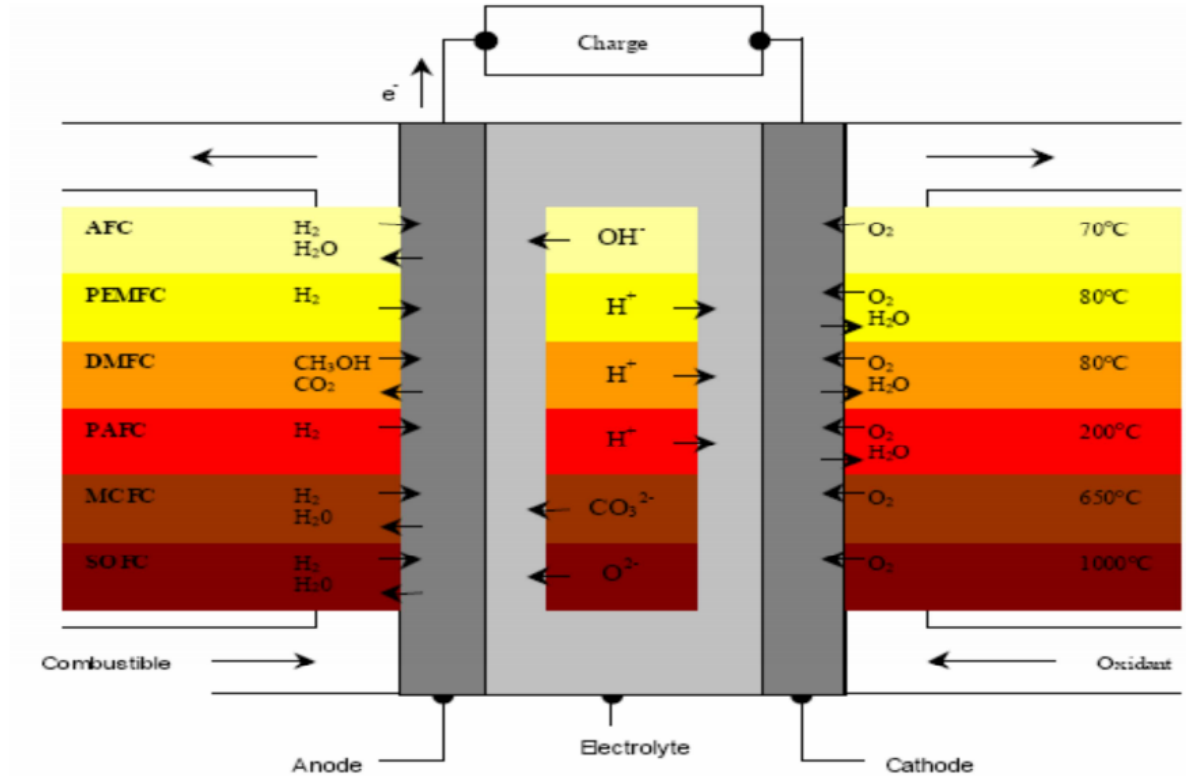


Figure 1.4 les différents types des piles à combustible.

I.5 Avantages et inconvénients de la pile à combustible

I.5.1 Avantages de la pile à combustible

Les raisons pour lesquelles les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur pour la production d'électricité stationnaire et embarquée, sont : [M.Rad06]

- Un bon rendement électrique, même à charge partielle.
- Une faible émission de polluants (en fonction du combustible utilisé).
- Une architecture modulaire et compacte.
- De faibles émissions sonores.
- L'absence de pièce mobile.

Le rendement électrique varie en général entre 20 % et 65 % pour la pile seule. Il faut cependant tenir compte du système complet avec tous les auxiliaires: compresseurs, pompes, échangeurs, reformeur, etc. Le fonctionnement sous pression ou en sur-stœchiométrie en

combustible et en air améliore cette valeur. Une spécificité des piles est que le rendement électrochimique augmente à charge partielle, contrairement à celui des machines thermiques (turbines à gaz, moteurs ...).

Les piles à combustible sont présentées comme un atout pour la lutte contre la pollution, en particulier pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système énergétique dépendent fortement du combustible employé et de son origine. Les polluants à considérer sont: les gaz à effet de serre, en particulier le CO₂ et le CH₄, le CO, les NO_x (oxydes d'azote), les particules carbonées, le SO₂, et les poussières. Les véhicules et les installations utilisant de l'hydrogène sont classés « zéro émissions ». Ceux qui ont un reformeur sont des « basses émissions » ou « ultra basses émissions ». Globalement, du puit à la source, on peut avoir un très large spectre de résultats selon la façon de produire l'hydrogène. Cependant, on obtient les plus faibles émissions lorsque le véhicule ou l'installation utilise une pile fonctionnant à l'hydrogène, celui-ci étant produit par électrolyse à partir d'électricité renouvelable. En revanche, les contraintes pour l'environnement peuvent être plus élevées si l'électricité provient d'une centrale thermique ou nucléaire, même si dans ces deux derniers cas, les rejets sont de natures très différentes.

Les piles sont constituées de cellules élémentaires connectées en parallèle ou en série. Il est possible d'adapter le nombre de cellules et leur surface active pour obtenir une gamme de puissance allant de quelques kilowatts à plusieurs mégawatts. Pour les applications portables, les piles ont une densité volumique de puissance supérieure aux piles classiques ou aux batteries avec un temps de recharge plus court (voire nul).

Les piles à combustible sont silencieuses. Seuls certains auxiliaires comme les compresseurs, les pompes ou les ventilateurs produisent un léger bruit. Les véhicules à pile à combustible et les installations stationnaires s'intègrent donc parfaitement dans un environnement urbain ou résidentiel.

I.5.2 Inconvénients de la pile à combustible

Les inconvénients associés aux piles à combustible sont liés à leur manque de développement [M.Rad06] :

- Coût trop élevé de production et de maintenance ;
- Durée de vie trop faible ;
- Gestion thermique délicate ;
- Disponibilité insuffisante de l'hydrogène.

Le plus gros problème actuellement reste le prix. Pour les applications automobiles, le prix des piles est de 50 à 100 fois supérieur à celui des moteurs à combustion interne. Le surcoût n'est que de 20 % à 50 % pour les applications stationnaires: il se répartit entre la pile proprement dite, le reformeur et l'onduleur CC/CA.

La plupart des piles à combustible ne sont encore que des prototypes et nous avons peu de renseignement sur leur durée de vie, si ce n'est qu'elle reste insuffisante. Les objectifs sont quelques milliers d'heures pour l'automobile contre 40000 heures ou plus pour les applications stationnaires. On trouve dans la littérature plusieurs exemples de piles testées pour leur fiabilité et leur durée de vie : un système de cogénération avec une pile SOFC de Siemens - Westinghouse d'une puissance électrique de 100 kW a fonctionné environ 17 000 h. Plusieurs systèmes PEMFC de Plug Power ayant une puissance électrique de 5 kW ont fonctionné environ 12000 h¹ et des petites installations AFC d'Orbiter Fuel Cell ont fonctionné 15000 h.

La pile à combustible doit être intégrée au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile ou éventuellement l'utiliser pour le reformage ou pour l'habitat. Cela impose donc un système de refroidissement efficace mais simple. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur: cela dépend beaucoup du type de pile employée et du type d'application.

Utiliser de l'hydrogène à grande échelle suppose que l'on ait réglé les problèmes liés à son stockage et à sa distribution. Tout autre combustible que l'hydrogène impose l'utilisation d'un reformeur², une contrainte importante en espace, en poids et en temps de démarrage du véhicule. On oppose souvent l'hydrogène au méthanol, à l'essence et à l'éthanol. Pour les applications stationnaires, l'utilisation du gaz naturel semble logique, car il est peu polluant (s'il ne contient pas de soufre) et il est l'un des seuls combustibles pour lesquels on ait déjà une infrastructure de distribution.

I.6 Applications des piles à combustibles

La PAC peut être utilisée dans quasiment toutes les applications où de l'énergie électrique est demandée. Nous distinguons principalement trois familles d'applications [A.Had09]:

- Les applications de transport dans lesquelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embarqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine) ;
- Les applications stationnaires où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique dans des réseaux ou dans des installations décentralisées ;

- Les applications portables qui couvrent un grand champ d'appareils électriques (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, etc.

I.6.1 Applications dans le transport

Le domaine de transport est à l'origine du développement de la PAC pour résoudre les problèmes de l'augmentation du prix du pétrole et de la dégradation climatique. Utilisée dans des véhicules routiers, les PAC présentent des alternatives au niveau des combustibles consommés et contribuent à une grande baisse de pollution. Comparativement à la technologie traditionnelle (moteur thermique), les PAC offrent un comportement plus agréable lors de la conduite et fournissent un rendement plus élevé. De plus, elles sont peu polluantes ou même non polluantes en fonction du combustible utilisé.

Compte tenu de la contrainte du coût qui est particulièrement forte dans le secteur de transport et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles différentes :

- La propulsion du véhicule qui demande une puissance allant de 20 à 50 *k W* ;
- L'APU (Unité de Puissance Auxiliaire) pour l'alimentation en électricité des appareils de bord comme la climatisation, le chauffage ainsi que l'alimentation des appareils électroniques. La puissance délivrée par l'APU peut aller jusqu'à 5 *k W*.

Au cours de ces dernières années, les constructeurs automobiles ont développé de nombreux prototypes de voitures fonctionnant avec des PAC. Les plus avancés d'entre eux sont : DaimlerChrysler avec ses NECAR et ses F-Cell, Honda avec les FCX, Toyota avec les FCHV, General Motors avec les Hydrogène, BMW avec Clean Energy, Ford avec Focus FCV et P2000, Nissan avec Terra, Renault avec FEVER, PSA avec H2O, Volkswagen avec Touran Hy Motion et finalement Audi avec A2H2

I.6.2 Les applications stationnaires

Les applications stationnaires sont les plus diversifiées parmi les applications des piles, cela est dû aux facteurs suivants :

- Elles regroupent un large spectre de puissance du *kW* à plusieurs *MW* ;
- Elles couvrent des applications allant de l'approvisionnement d'électricité à la cogénération en passant par la génération de vapeur ou de froid ;

- Leur aptitude à utiliser divers ou même tous les types de piles possibles ;
- Elles ont plus de possibilités au niveau des carburants consommés ;
- Elles répondent aux besoins de plusieurs types de clients possibles (particuliers, entreprises, services publics, militaires) avec des objectifs, des spécifications et des budgets différents.

Dans les applications stationnaires, la PAC délivre de l'énergie électrique à des endroits où un réseau n'est pas disponible ou quand la production simultanée de chaleur et d'électricité (cogénération) permet un rendement élevé. Dans ces applications, un apport de combustible est moins cher que l'établissement d'une alimentation continue par câble. L'hydrogène peut être produit sur place par des éoliennes ou par des panneaux photovoltaïques. Un autre avantage des PAC dans ces applications se manifeste par la diminution du bruit et de la maintenance comparativement au générateur diesel utilisé habituellement. En outre, la cogénération permet une production d'énergie avec un rendement très élevé, car les pertes sont valorisées sous forme de chaleur. Parmi un grand nombre d'installations réalisées, nous citons la pile PAFC raccordée au réseau EDF et implantée par l'entreprise UTC Fuel Cell dans l'agglomération de Chelles en Seine-et-Marne. Elle fournit une puissance électrique de 200 k W et une puissance thermique de 200 k W.

I.6.3 Les applications portables

Pour les applications portables, les PAC sont en concurrence avec les batteries. Le but est de gagner en temps d'autonomie et pouvoir recharger plus vite des réserves d'énergie épuisées. Les piles utilisées dans ce domaine doivent être extrêmement robustes et peu sensibles aux conditions extérieures. De plus, elles doivent satisfaire de fortes contraintes d'encombrement et de poids.

Un grand nombre de prototypes a été réalisé par différentes sociétés travaillant sur ces types de piles. Le méthanol est le combustible préféré pour les petites applications car, il est liquide et peut être facilement transporté. Cette famille d'applications inclut l'ensemble des appareils électroniques portables (ordinateurs, téléphones, assistant de poche, etc.). Ces appareils souffrent actuellement de leur faible autonomie même avec la plus performante batterie ion-lithium. L'avantage principal de la PAC dans de telles applications est que l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant qui peut être rechargé instantanément. Parmi les différents types de piles, deux seulement sont susceptibles d'avoir des applications portables : il s'agit des PEMFC et des DMFC. Ces deux piles sont caractérisées par leur faible température de fonctionnement (entre 60° C et 80° C), ce qui diminue les problèmes de gestion thermique. Cependant, leur miniaturisation reste un grand défi du point de vue architecture.

I.7 La PEM

I.7.1 Historique

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est issue des travaux de deux chimistes de General Electric, Willard-Thomas Grubb et Leonard Niedrach, à la fin des années 1950 et au début des années 1960. Elle a été mise au point pour les missions spatiales Gemini de la NASA en 1965, mais elle a été rapidement remplacée par la pile à combustible alcaline. La technologie a connu d'importants progrès dans les années 1980 avec l'arrivée de nouvelles membranes et d'autres applications sont expérimentées [P.May10].

I.7.2 Constitution

L'électrolyte est une membrane polymère qui laisse passer les hydrons, mais reste imperméable aux gaz. Le matériau le plus utilisé est le Nafion, marque commerciale de la société DuPont, mais d'autres polymères sont commercialisés. Les électrodes poreuses sont constituées de papier en fibres de carbone. Le catalyseur est du platine pour l'électrode positive et un mélange de platine et de ruthénium pour l'électrode négative (Figure I.5).

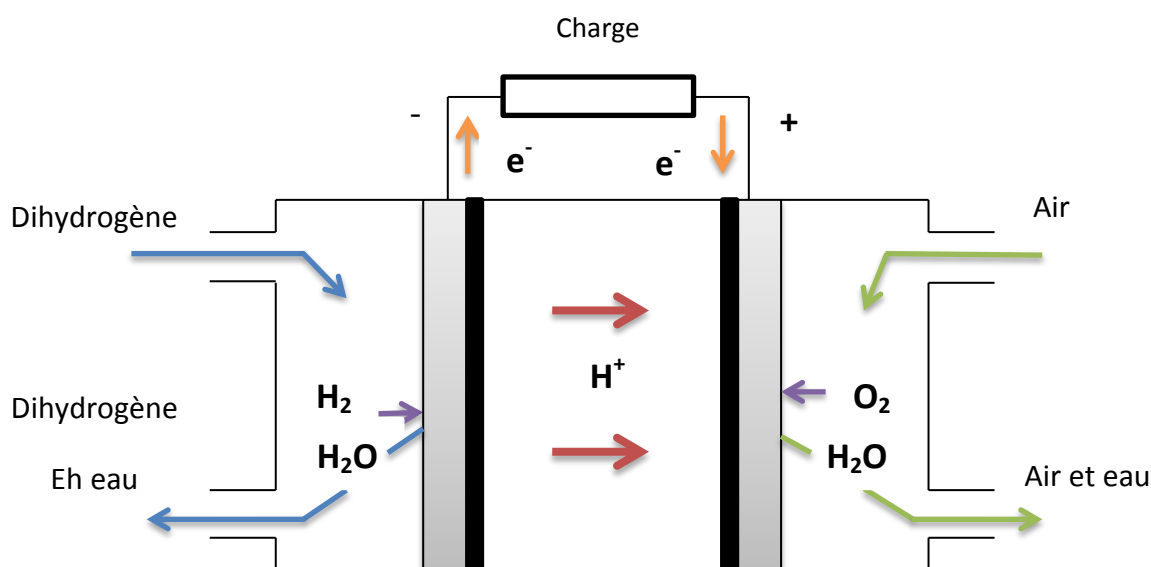


Figure I.5 Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

I.7.3 Réactions électrochimiques

À l'électrode négative, qui joue le rôle d'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction :



Les hadrons traversent l'électrolyte et à l'électrode positive, qui joue le rôle de cathode, le dioxygène est réduit selon la demi-réaction :



La réaction globale est :



I.7.4 Principe

Une pile à combustible PEMFC fonctionne sur des phénomènes d'oxydation et de réduction au niveau de la cathode et de l'anode. Ainsi une pile à combustible est composée de quatre éléments de base [J.Pau09]:

- L'anode est le siège de l'oxydation de l'hydrogène avec production d'électrons qui circulent dans un circuit électrique externe (équation (1.2)) ;
- La cathode chargée positivement est le siège du phénomène de réduction de l'oxygène avec production d'eau avec les protons d'hydrogène qui ont transité à travers la membrane (équation (1.3)) ;
- L'électrolyte est la membrane à échange de protons. Il s'agit d'un polymère qui ne laisse passer que les protons. L'électrolyte est basique dans le cas de la PEMFC ;
- Le catalyseur est un matériau indispensable pour le déclenchement des réactions aux électrodes.

Le bilan donne donc :



Cette réaction est exothermique. À 25°C l'enthalpie libre de la réaction est de -237 ou -229 kJ.mol⁻¹ selon que l'eau formée est liquide ou gazeuse, le différentiel correspondant à l'enthalpie de changement de phase de l'eau liquide en eau vapeur. Ceci correspond à des tensions théoriques de 1,23 et 1,18 V. Cette tension dépend aussi de la température.

Pour rendre la pile opérationnelle, il faut mettre en place des plaques conductrices pour la connexion au circuit extérieur. La figure I.4 donne une vue éclatée d'une cellule élémentaire. Nous reviendrons plus loin sur la constitution pratique d'une cellule et d'un stack (assemblage de cellules).

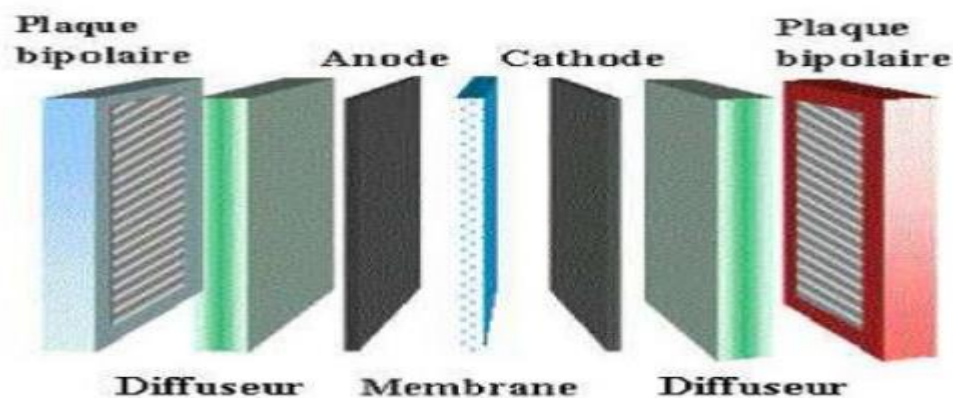


Figure I.6 Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile PEMFC.

I.8 conclusion

Les piles à combustibles présentent de nombreux avantages énergétiques et environnementaux. Les récentes avancées scientifiques et techniques laissent espérer une mise sur le marché proche.

La classification des différents types des piles présentées dans ce chapitre est faite selon la température de fonctionnement, où on distingue deux familles. L'une regroupe les piles à basse température et l'autre les piles à haute température.