

Chapitre 3

Piles à Combustible (PAC)

Contenu du chapitre

- 3.1. Introduction
- 3.2. Historique
- 3.3. Structure et principe de fonctionnement des PAC
- 3.4. Les différents types de piles :
 - a. AFC
 - b. PEMFC
 - c. DMFC
 - d. SOFC
 - e. MCFC
 - f. PAFC
- 3.5. Production et stockage de l'hydrogène
- 3.6. Utilisation des P.A.C dans les systèmes à énergie renouvelables
- 3.7. Applications dans le domaine de l'automobile.
- 3.8. Exercices

Compétences visées

- Comprendre la structure interne des piles à combustible.
- Identifier les différents types de P.A.C et leurs applications spécifiques.
- Acquérir des connaissances sur les méthodes de production d'hydrogène.
- Comprendre les techniques de stockage de l'hydrogène.
- Intégrer les piles à combustible dans les systèmes à énergie renouvelable.
- Comprendre les applications des piles à combustible dans le secteur automobile, notamment pour les véhicules à hydrogène.

Les mots-clés

Stockage électrochimique, Pile à combustible, production d'hydrogène, stockage d'hydrogène

3.1. Introduction

La technologie des piles à combustibles est très intéressante pour de nombreuses applications, notamment [les micro-réseaux](#), [le transport](#), [le marché automobile](#), [les projets militaires](#) et [missions spatiales](#).

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la présentation de piles à combustible, leurs composants, leur principe de fonctionnement et les différents types des piles.

Dans une deuxième partie, nous décrivons la production et le stockage d'hydrogène.

Enfin on va présenter les différentes applications de cette technologie dans le domaine de transport et les systèmes d'énergie renouvelable.

3.2. Historique

Un bref historique de développement de piles à combustibles est présenté ci-dessous[1]:

En 1938 : L'Allemand Christian Friedrich Schönbein a découvert le principe de [l'effet pile à combustible](#).

En 1839 - 1842 : Le Britannique Sir William Grove réalise le premier modèle de laboratoire d'une pile à combustible en s'appuyant sur les travaux de son ami Christian Friedrich.

En 1953-1959: L'ingénieur britannique Francis Thomas Bacon a réussi de développer le premier prototype d'une pile à combustible "[Bacon](#)" de 1 kW en 1953, puis de 5 kW en 1959.

En 1960 : un module est embarqué dans la mission spatiale Gemini : 20 minutes de fonctionnement pour un contrat entre la Nasa et General Electrics.

Années 1970 : Plusieurs constructeurs automobiles allemands, japonais et américains et leurs partenaires ont commencé à expérimenter des piles à combustible pour [véhicules électriques](#), augmentant la densité de puissance des cellules PEMFC et développant des systèmes de stockage d'hydrogène.

3.3. Structure des PAC

Une pile à combustibles (*Anglais: Fuel Cell*) est composée des éléments suivants [2]:

- Deux compartiments d'électrodes séparés par une membrane de polymère électrolyte, une anode oxydante (émettrice d'électrons) et une cathode (collectrice d'électrons) ;
- Une membrane de polymère électrolyte qui forme avec les électrodes l'ensemble membrane-électrodes MEA (*Membrane Electrode Assembly*), empêchant le passage de gaz et d'électrons de l'anode vers la cathode.
- Deux plaques bipolaires qui alimentent en gaz et évacuent l'eau produite ;
- Des joints d'étanchéité qui empêchent le carburant de l'anode et l'oxydant de la cathode de se mélanger mais également de fuir vers l'extérieur de la pile.

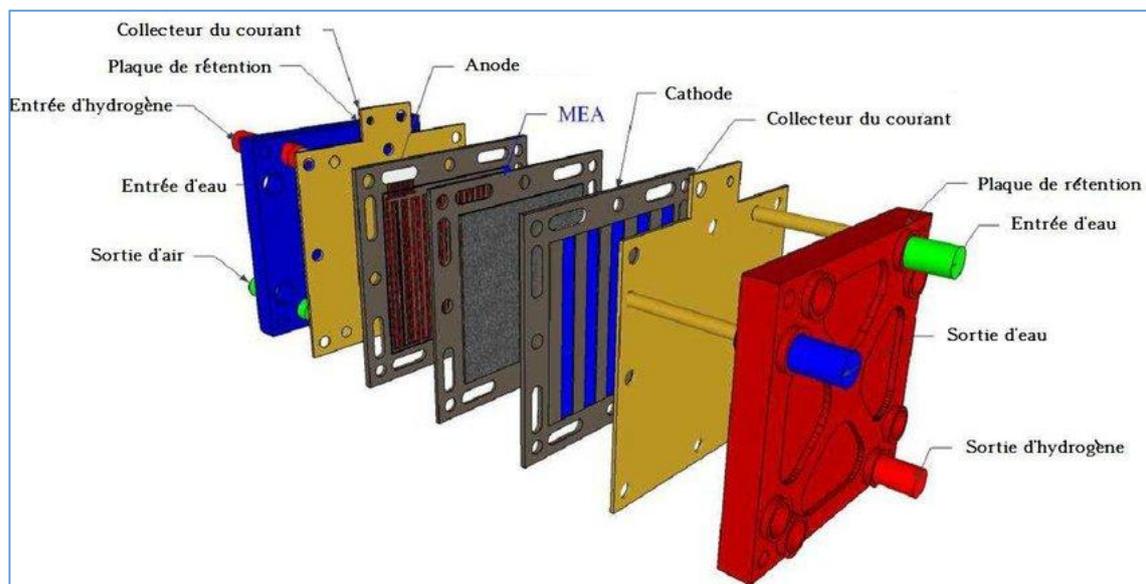


Fig.3.1 : Structure d'un pile à combustibles [3].

3.4. Principe de fonctionnement des PAC

Une PAC est un **générateur électrique** qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique et thermique à travers **une réaction électrochimique** entre l'hydrogène (H_2) (carburant) et l'oxygène O_2 (comburant) et qui donne simultanée **l'électricité, l'eau et la chaleur**[4].

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est résumé dans les points suivants :

- Le gaz d'hydrogène (H_2) s'écoule vers l'anode par des canaux, comme illustré à la Fig. 3.2 ;
- Un catalyseur permet aux molécules d'hydrogène de se séparer en protons (H^+) et en électrons (e^-).
- Une membrane permet le passage des protons d'hydrogène (H^+) de l'anode vers la cathode (la membrane permet le passage seul des protons d'hydrogène et bloque le passage de gaz (H_2) et d'électrons (e^-)).
- Les protons (H^+) sont conduits de l'anode vers l'autre côté de la cellule (la cathode) à travers la membrane.
- Le flux d'électrons chargés négativement (e^-) est conduit à travers un circuit externe de l'anode vers la cathode (ce mouvement de flux d'électrons génère le courant électrique).
- A la cathode, un catalyseur permet aux les protons (H^+), au dioxyde (O) et aux électrons (e^-) de se recombinaison ensemble pour former la molécule H_2O .

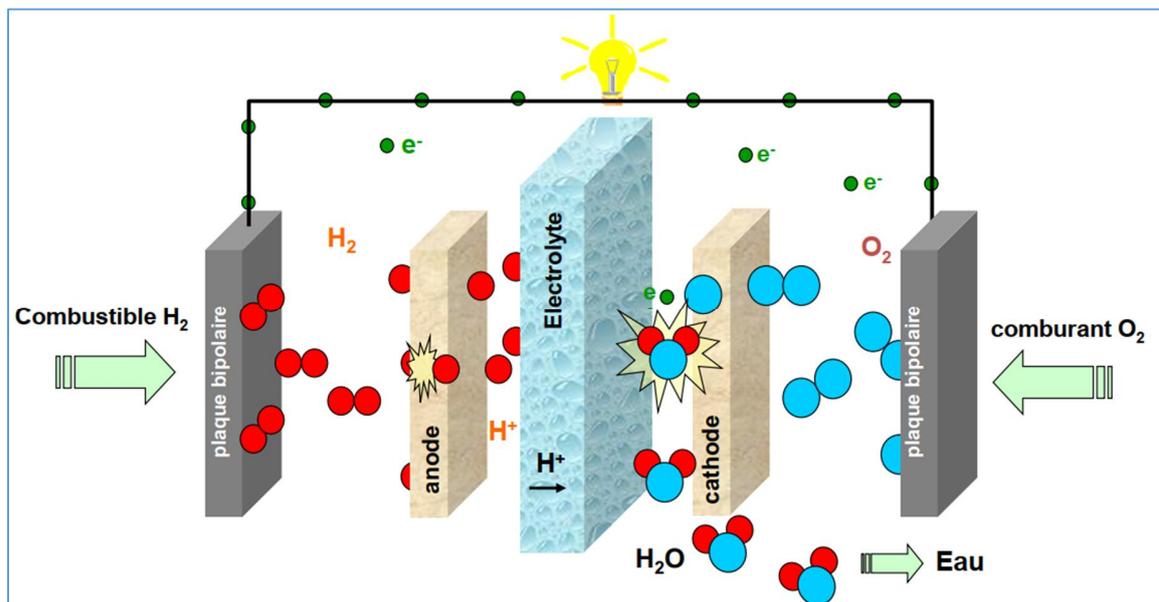
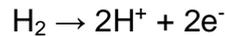


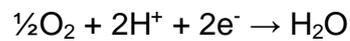
Fig.3.2 : Principe de fonctionnement d'une PAC.

La mise en œuvre de cette réaction s'effectue au travers de deux demi-réactions redox ([Réduction/Oxydation](#)) l'une à l'anode et l'autre à la cathode comme les suivants[5]:

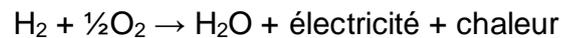
A l'anode : Correspondant à l'oxydation de l'hydrogène (H₂) qui donne deux protons d'hydrogènes (H⁺) et deux électrons (e⁻):



A la cathode : la réduction de l'oxygène produisant de l'eau à partir une combinaison d'un atome d'oxygène (O), deux protons d'hydrogènes (H⁺) et deux électrons (e⁻) suivant la réaction suivant :



La réaction totale : produisant de l'eau et de chaleur à partir une combinaison d'un atome d'oxygène (O) et deux atomes d'hydrogènes(H₂) :



3.5. Les différents types de piles

En fait, il existe une grande variété de piles à combustible disponibles sur le marché, et chacune d'entre elles se caractérise comme montrer le Tableau 3.1 : [sa température de fonctionnement](#), [le type de combustibles utilisé](#), [le type de catalyseur utilisé](#) et [le type d'électrolyte utilisé](#). Parmi les piles existent on se trouve[5], [6]:

3.5.1. Pile à combustible alcaline (AFC)

Un pile à combustible alcaline ([AFC, de anglais : Alkaline Fuel Cell](#)) utilise l'hydroxyde de potassium (KOH) liquide comme électrolyte. Dans la pile AFC, l'hydrogène est fourni à l'anode tandis que l'oxygène est acheminé vers la cathode, comme illustré à la Fig.3.3. L'électrolyte KOH liquide assure l'échange des ions entre la cathode et l'anode, ce qui conduit à la génération de courant électrique par une réaction électrochimique. Chaque cellule génère une tension de 0,5 V à 0,9 V selon la conception avec un rendement électrique pouvant atteindre 65 %.

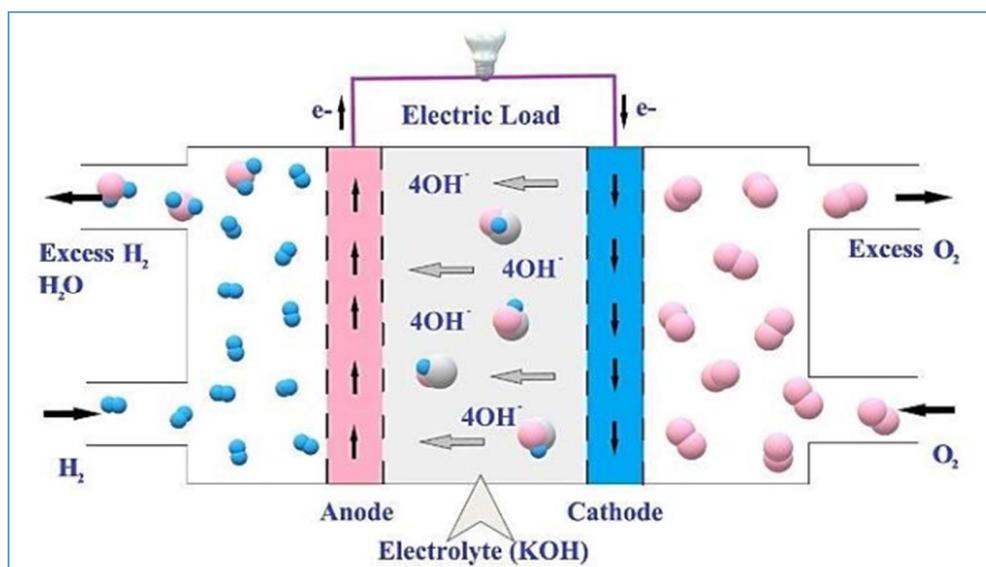


Fig.3.3 : Fonctionnement d'une pile à combustible alcaline[5].

Les demi-réactions sont :



3.5.2. Pile à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC)

Les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (*PEMFC*, de *anglais* : *Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell*) connues aussi sous le nom de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, PEMFC utilise une fine membrane de polymère en tant que électrolyte solide pour échanger de protons (*Voire Fig.3.4*).

Le gaz d'hydrogène (H_2) est fourni à l'anode qui est ensuite décomposée en protons (H^+) et en électrons (e^-). Les protons (H^+) migrent vers la cathode à travers l'électrolyte, tandis que les électrons (e^-) sont amenés à circuler à travers le circuit externe pour générer un courant continu. L'eau se forme lorsque l'oxygène de l'air à la cathode réagit avec les protons d'hydrogène (*voire les réactions dans la section 3.4*). La cellule génère une tension comprise entre 0,6 et 0,7 V avec un rendement électrique pouvant atteindre 60 %.

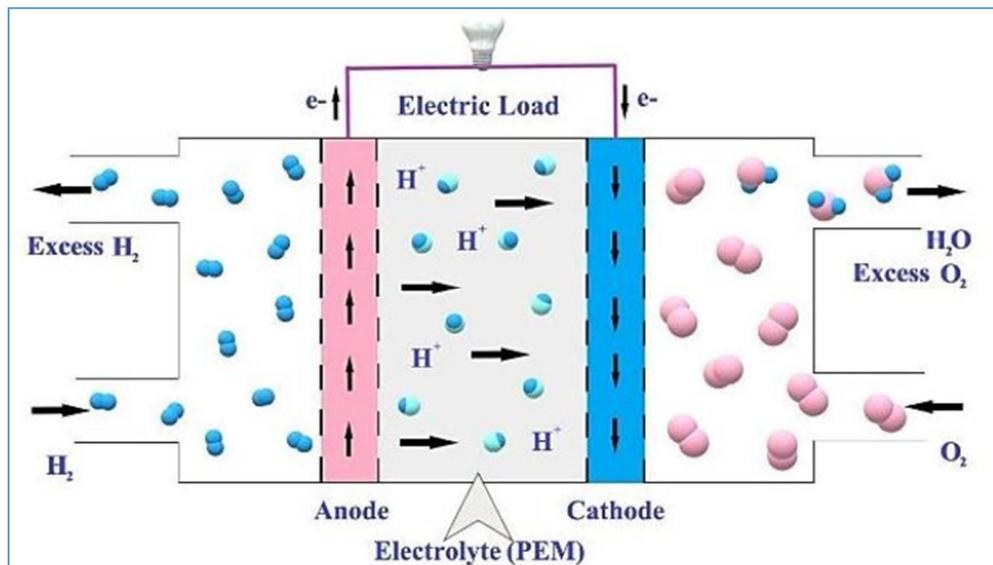


Fig.3.4 : Fonctionnement d'une PEMFC [5]

3.5.3. Pile à combustible à méthanol direct (DMFC)

Comme le PEMFC, les piles à combustible à méthanol direct (*DMFC, de l'anglais : Direct Methanol Fuel Cell*) aussi utilisent une membrane électrolytique polymère, la différence entre un DMFC et un PEMFC réside dans le carburant utilisé pour alimenter la cellule DMFC, qui est du méthanol liquide (CH₃OH) dissous dans l'eau. Les DMFC sont basées sur l'oxydation du méthanol sur une couche de catalyseur afin de former le dioxyde de carbone (CO₂).

Dans les DMFC, l'eau est consommée à l'anode et est produite à la cathode. Les protons (H⁺) sont transportés au travers la membrane vers la cathode où ils réagissent avec de l'oxygène (O) afin de produire de l'eau (H₂O). Les électrons sont transportés via un circuit externe pour générer un courant électrique. Le rendement électrique des piles DMFC pouvant atteindre 35 %.

Les demi-réactions sont :



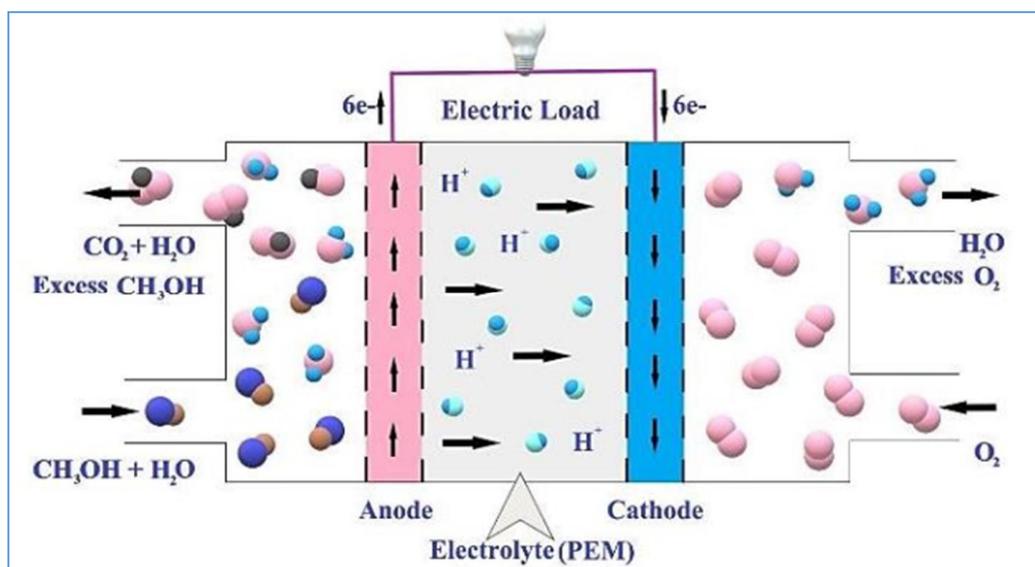


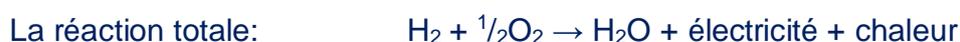
Fig.3.5 : Fonctionnement d'une DMFC[5].

3.5.4. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

La pile à combustible à oxyde solide (*SOFC, de l'anglais : Solid Oxide Fuel Cell*) utilise une couche d'un matériau céramique solide mince comme électrolyte qui a une bonne conductivité ionique.

Dans les SOFC, l'air est fourni à la cathode, les molécules d'oxygène sont divisées en ions oxygène (O^{2-}) et quatre électrons ($4e^-$). Les ions oxygène se déplacent à travers l'électrolyte jusqu'à l'anode où ils réagissent avec l'hydrogène (H_2) pour produire l'eau (H_2O) et libérer les électrons supplémentaires, qui sont ensuite collectés par l'anode qui **génère le courant électrique**. Le rendement électrique des piles SOFC peut être atteint d'environ 85 % si l'énergie thermique est utilisée dans le processus de cogénération en raison de ses températures plus élevées.

Les demi-réactions sont :



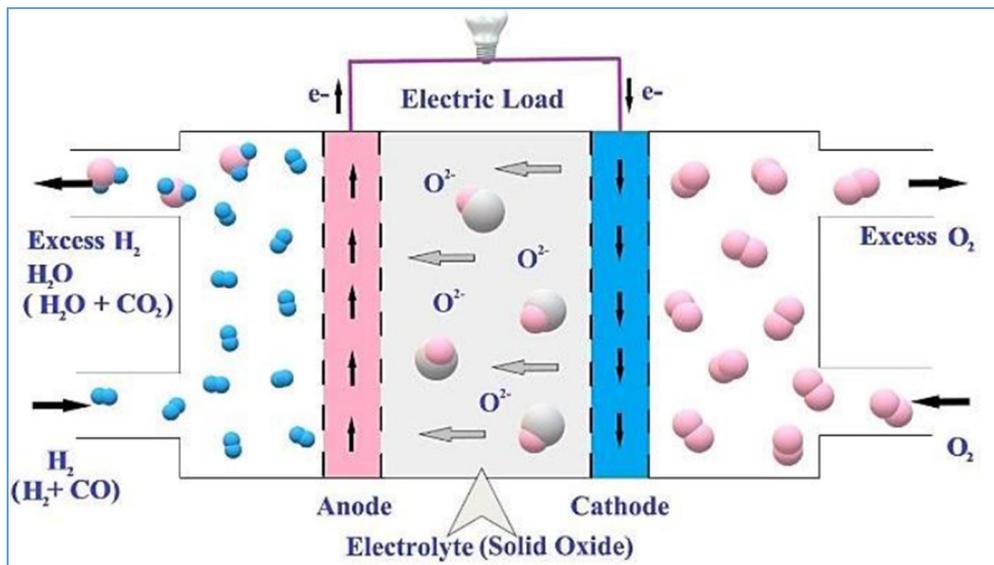


Fig.3.6 : Fonctionnement d'une SOFC[5].

3.5.5. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

La pile à combustible à carbonate fondu (*MCFC*, de l'anglais : *Molten carbonate fuel cell*) utilise un électrolyte composé de sels de carbonate (une combinaison de carbonate de lithium avec du potassium ou de carbonate de lithium et de carbonate de sodium).

Dans les MCFC, à une température de 650 °C, les sels de carbonate commencent à fondre et deviennent conducteurs par les ions carbonate (CO_3^{2-}).

Les ions carbonate se déplacent à travers l'électrolyte jusqu'à l'anode, où ils réagissent avec l'hydrogène (H_2) pour produire de l'eau (H_2O), du dioxyde de carbone (CO_2) et des électrons (e^-). Ces électrons sont ensuite collectés par l'anode et générant ainsi de l'électricité et de la chaleur.

L'ion carbonate utilisé à partir de l'électrolyte est reconstitué par la réaction de l'oxygène et du CO_2 à la cathode.

Le rendement électrique des piles MCFC peut être atteint d'environ 60 % si l'énergie thermique est utilisée en cycle de chaleur combiné.

Les demi-réactions sont :

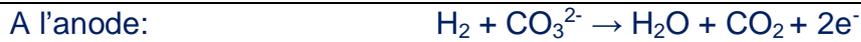


Fig.3.7 : Fonctionnement d'une MCFC[5].

3.5.6. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique (*PAFC, de l'anglais : Phosphoric Acid Fuel Cell*) utilise un électrolyte composé d'acide phosphorique liquide (H_3PO_4).

Dans les PAFC, le gaz d'hydrogène (H_2) est fourni à l'anode qui est ensuite décomposée en protons (H^+) et en électrons (e^-).

Les protons (H^+) sont transportés vers la cathode via l'électrolyte où ils réagissent avec de l'oxygène (O) afin de produire de l'eau et des électrons. Ces électrons s'écoulent vers la cathode à travers un circuit externe, qui génère un courant continu.

Le rendement électrique des piles PAFC pouvant atteindre 35 %.

Les demi-réactions sont :

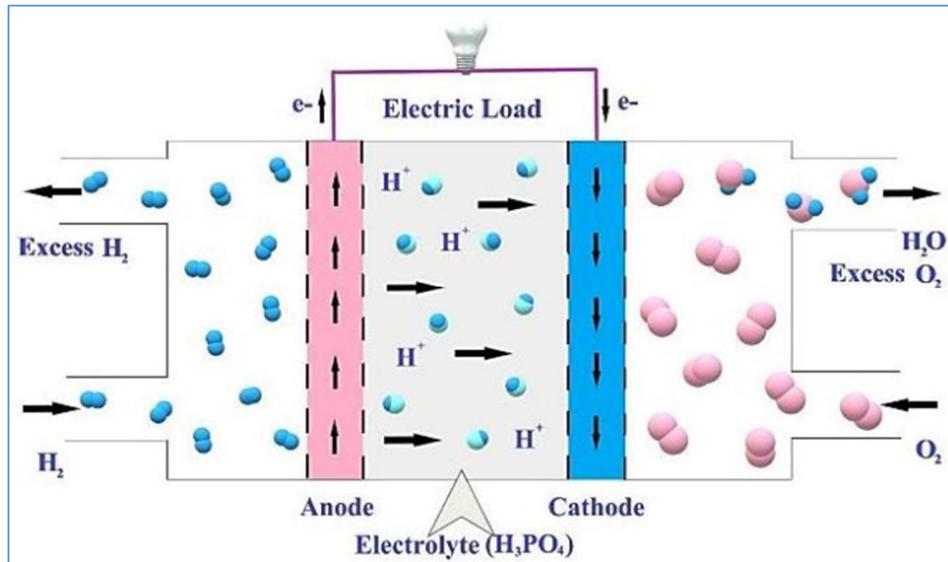
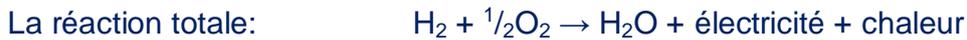


Fig.3.8 : Fonctionnement d'une PAFC[5].

Modèle de PAC	Electrolyte	Combustible	Température de fonctionnement	Applications
AFC	KOH	H ₂	30°C et 250°C	Espace, défense, alimentation interruptible
PEMFC	Membrane Polymère	H ₂	85°C et 105°C	Espace, sous-marins, stationnaire, véhicule électrique
DMFC	Membrane Polymère	Méthanol	70°C et 110°C	Véhicule électrique, sources autonomes, portables
SOFC	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	H ₂ , CH ₄ O, CH ₄	600°C et 1000°C	Centrales électriques, et le transport (trains, bateaux,...)
MCFC	Sels fondus (liquide)	H ₂ , CH ₄ O, CH ₄	600°C et 800°C	Centrales électriques, et le transport (trains, bateaux,...)
PAFC	H ₃ PO ₄	H ₂	150°C et 220°C	Centrales électriques, et le transport (trains, bateaux,...)

Tableau 3.1 : Caractéristiques des différents types de piles à combustible.

3.6. Production et stockage de l'hydrogène

3.6.1. Production d'Hydrogène

Le gaz d'hydrogène (H_2) n'existe pas à l'état pur sur la terre, cependant, l'atome d'hydrogène est toujours combiné avec d'autre élément principalement:

- des atomes d'oxygène comme (H_2O),
- de carbone comme (CH_4),
- d'azote comme (NH_3),

Aujourd'hui, la plupart de l'hydrogène est fabriquée à partir **ressources fossiles** (charbon et pétrole), **gaz naturel** (composé essentiellement de méthane), **biomasse** (résidus de matières végétales et cultures spécifiquement consacrées à l'énergie), mais une partie est également produite à partir **d'eau**.

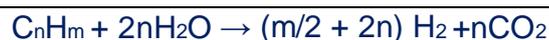
Il existe trois procédés de production de l'hydrogène, et chacun de ces procédés est caractérisé par une source spécifique d'hydrogène, un besoin énergétique et une émission de sous-produits:

a. Vaporeformage

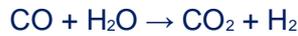
Le procédé le plus courant de fabrication de l'hydrogène est **le reformage** (conversion de molécules à l'aide de réactions chimiques) d'hydrocarbures par de la vapeur d'eau surchauffée.

Les hydrocarbures sont des composants organiques qui contiennent du carbone et de l'hydrogène (C_nH_m).

En présence de cette vapeur d'eau et de chaleur, les atomes carbonés (**C**) d'hydrocarbures se dissocient. Après deux réactions successives, ils se reforment séparément pour obtenir, d'un côté, du dihydrogène (H_2) et, de l'autre, du dioxyde de carbone (CO_2).



Exemple:



b. Gazéification du charbon

La gazéification du charbon est un procédé thermo-chimique qui convertit des déchets (des résidus de bois et de cultures, ...), composé principalement de carbone et d'eau. Brûlé dans un réacteur à très haute température (entre 1 200 et 1 500 °C), le bois libère des gaz qui vont alors se séparer et se reformer pour obtenir, d'un côté, du dihydrogène (H_2) et, de l'autre, du monoxyde de carbone (CO).

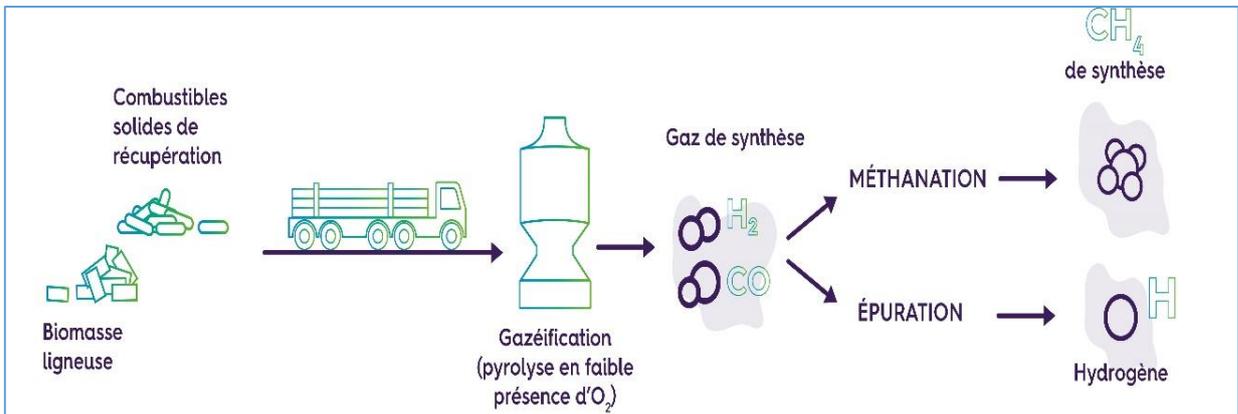


Fig.3.8 : Production d'hydrogène par gazéification.

Dans le cas idéal, la totalité des gaz de pyrolyse¹ est convertie en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau lors de l'oxydation partielle.

Si l'oxygène est absent, alors la gazéification peut être résumée à seulement deux réactions hétérogènes endothermiques :



¹ La pyrolyse est, par définition, la décomposition de la matière organique sous l'effet de la chaleur en absence d'oxygène.

c. Electrolyse de l'eau

Produire de l'hydrogène par électrolyse consiste à décomposer les molécules de l'eau (H_2O) en dioxygène (O_2) et dihydrogène (H_2) grâce à un courant électrique.

C'est aujourd'hui la solution la plus encouragée pour produire de l'hydrogène décarbonée.

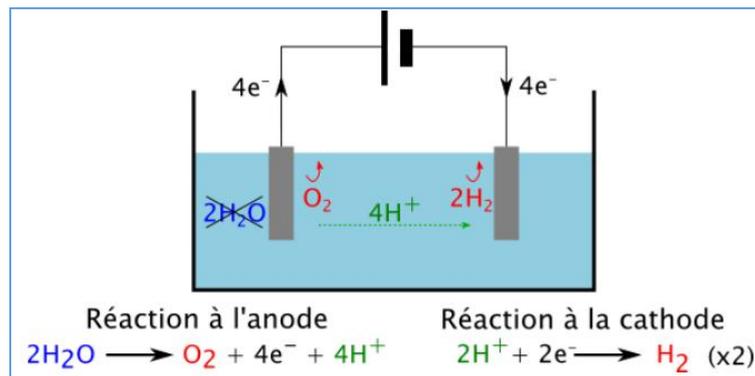


Fig.3.9 : Production d'hydrogène par électrolyse.

3.6.2. Stockage de l'hydrogène

Il y a trois formes de stockage de l'hydrogène disponibles:

- Gazeux : stockage sous forme de gaz comprimé,
- Liquide : stockage d'hydrogène liquide,
- Solide : stockage dans des hydrures métalliques,

a. Stockage sous forme de gaz comprimé,

L'hydrogène étant un gaz léger et volumineux, il doit donc être comprimé et stocké dans un état concentré pour obtenir une densité d'énergie volumique élevée similaire à d'autres carburants courants.

Pour les applications de production d'électricité, le stockage sous pression dans des réservoirs en acier ou en composite est probablement la méthode privilégiée. Des pressions de 350 à 700 bars sont courantes.

Comme l'hydrogène est très volatile et inflammable, il faut absolument éviter toutes les fuites. D'autre part les réservoirs doivent être résistants aux chocs (surtout pour les applications mobiles) car les explosions sont très dangereuses avec des réservoirs à haute pression. De plus, la compression de l'hydrogène demande de l'énergie et un système de refroidissement.

b. Stockage d'hydrogène liquide

Le stockage d'hydrogène sous forme liquide est une solution certes intéressante, car il contient presque 800 fois plus d'énergie par unité volumique sous forme liquide à -253C° que sous forme gazeuse à 0C° et à pression ambiante, mais difficile à réaliser car l'hydrogène se liquéfie à environ -253C° (C'est le deuxième gaz après l'hélium qui se liquéfie à la plus basse température).

Le réservoir a généralement une double couche entre lesquelles il y a du vide ou des isolants pour qu'il n'y ait pas de pertes thermiques par convection.

c. Stockage dans des hydrures métalliques

Quelques métaux (purs ou en alliages) absorbent de l'hydrogène en leur sein. Le composé métallique (ex. : magnésium) agit comme une éponge à hydrogène.

Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H_2) comme dans le cas des réservoirs.

Les hydrures métalliques offrent la possibilité de stocker de grandes quantités d'hydrogène à une pression et un volume relativement faibles. En fait, la densité de stockage des hydrures métalliques peut même dépasser le stockage de l'hydrogène liquide.

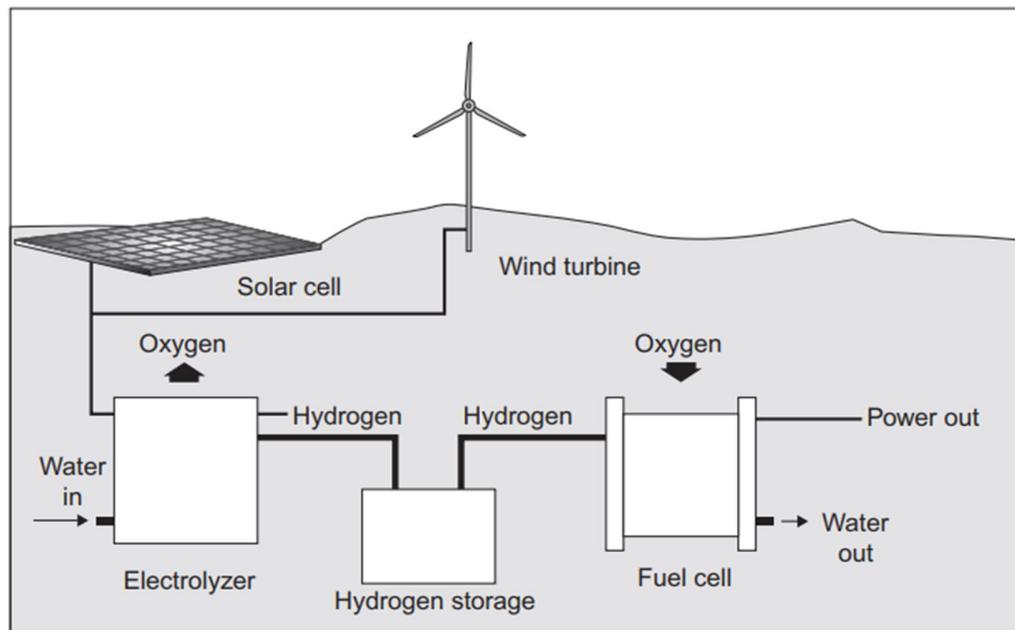


Fig.3.10 : Système simple de production et de stockage d'énergie hydrogène[7].

3.7. Utilisation des PAC dans les systèmes à ER [8]

Les sources d'énergie renouvelables, telles que l'énergie solaire et éolienne, sont par nature intermittentes. Le facteur de capacité, défini comme le rapport entre la puissance moyenne sur une période de temps et la puissance maximale ou nominale, est d'environ 20 % pour les installations solaires et d'environ 30 % pour les installations éoliennes.

Une PAC peut être utilisée pour stocker l'énergie excédentaire lorsque les sources renouvelables sont disponibles en convertissant l'électricité en hydrogène, puis en générant de l'électricité à partir d'hydrogène lorsque ces sources renouvelables ne sont pas disponibles.

La PAC peut être utilisée comme combustible pour la cuisine, le chauffage ou le transport. Dans ce cas, l'électrolyseur et la source d'énergie renouvelable doivent être dimensionnés en conséquence.

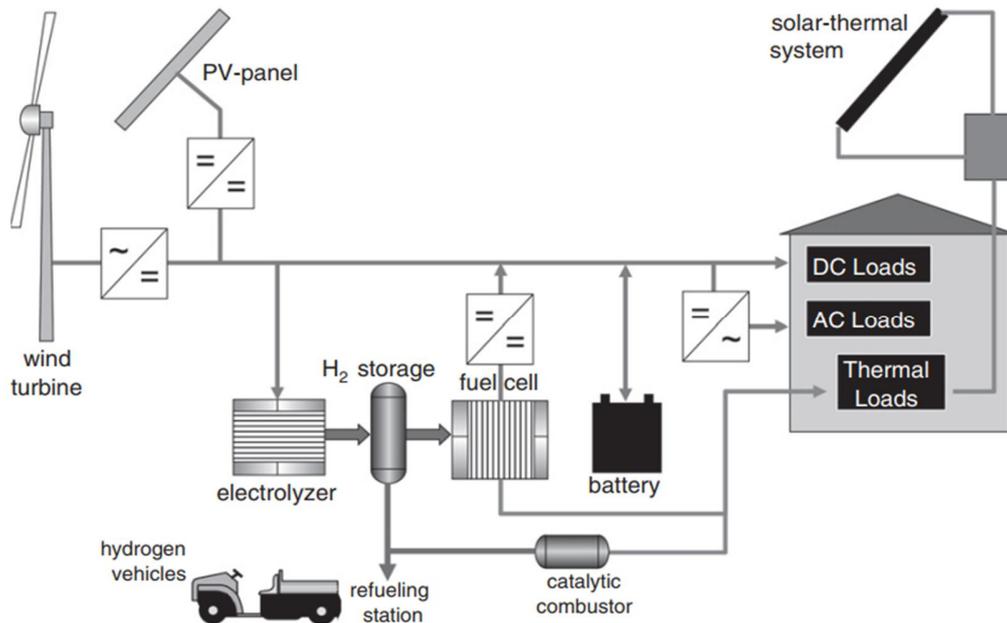


Fig.3.11 : PAC régénérative dans le cadre d'un système ER autonome [8].

Un tel système assurerait l'indépendance énergétique d'un appareil, d'une maison, d'une ferme ou d'une communauté dans une région éloignée. Cette technologie a également un grand potentiel dans les pays en développement où les besoins en énergie/électricité sont relativement faibles et l'infrastructure électrique est insuffisante ou inexistante.

3.8. Applications dans le domaine de l'automobile.

C'est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible depuis le début des années 1990.

Les applications automobiles bénéficient aujourd'hui d'un très large effort en termes de recherche et de développement. Les constructeurs automobiles allouent en effet une large part de leur budget à l'intégration de la pile à combustible dans le véhicule, pour le transport urbain ou le transport individuel.

Une série de voitures à moteur PEMFC a été conçue par Daimler-Benz depuis 1994 en collaboration avec Ballard. En 1997, Daimler-Benz a lancé une voiture au méthanol d'une autonomie de 640 km pour le premier de ces véhicules.

Toyota et Honda ont lancé leurs FCEV en 2015. Le Toyota MIRAI FCEV a une pile PEFC de 100 kW avec une densité de puissance de 3 kW/litre (2 kW/kg), et est alimenté par deux réservoirs H₂ de 700 bars permettant une autonomie de 650 km. Le système hybride est assemblé avec une batterie Ni-MH de 1,6 kWh qui est également utilisée pour le freinage régénératif.

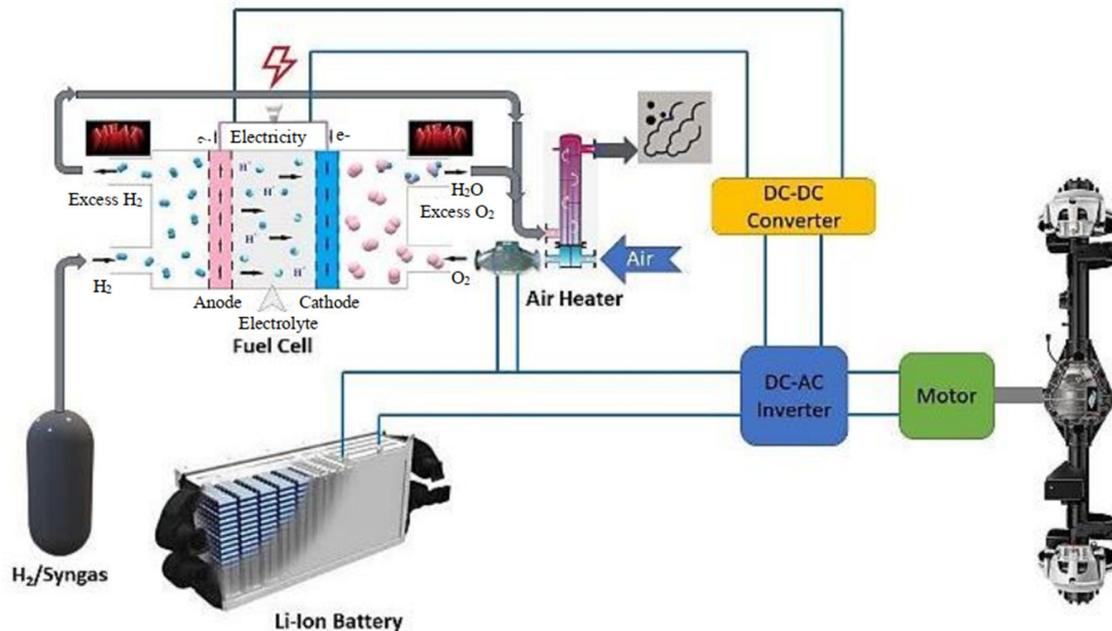


Fig.3.12 : Système de pile à combustible pour véhicule électrique (FCEV)[5].

Références

- [1] and F. L. Leonardo Giorgi, "Fuel Cell Applications Fuel Cell Applications Fuel Cell Applications," *Open Fuel Cells J.*, vol. 6, pp. 1875–9327, 2013.
- [2] D. des R. Accidentels, "Pile à combustible stationnaire : contexte réglementaire et normatif international et national (risques potentiels) RISQUES POTENTIELS," 2017.
- [3] K. B. Rafael-Antonio Linares-Lamus, Melika Hinaje, "Alimentation d'une bobine supraconductrice par une pile à hydrogène," in *Jeunes Chercheurs en Génie Electrique (JCGE'14)*, 2014, no. June, pp. 1–10.
- [4] L. ANTONI, "La pile à combustible: Un convertisseur d'énergie d'avenir," Grenoble, 2007.
- [5] S. S. R. Ajay Ahuja, D.R. Waghole, "Fuel Cell Technologies for Automotive Applications," *J. power Electron. power Syst.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–15, 2022.
- [6] K. Jain and K. Jain, "Hydrogen Fuel Cell : A Review of different types of fuel

Cells with Emphasis on Hydrogen Fuel Cell : A Review of different types of fuel Cells with Emphasis on PEM fuel cells and Catalysts used in the PEM fuel cell,” *Int. J. All Res. Educ. Sci. Methods*, vol. 9, no. 9, 2021.

- [7] P. Breeze, “Chapter 8 - Hydrogen Energy Storage,” in *Power System Energy Storage Technologies*, P. Breeze, Ed. Academic Press, 2018, pp. 69–77.
- [8] F. Barbir, “Chapter Ten - Fuel Cell Applications,” in *PEM Fuel Cells (Second Edition)*, Second Edition., F. Barbir, Ed. Boston: Academic Press, 2013, pp. 373–434.