

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, après avoir présenté les piles à combustible de leurs constitutions à leurs applications, nous focalisons notre attention sur la production de l'hydrogène. Ainsi les différentes applications dans le domaine des énergies renouvelables sont présentées.

### 3.2 Historique

- L'origine de la découverte de la pile à combustible c'était l'électrolyse de l'eau par les chimistes Anglais William Nicholson et Johann Ritter à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle dont l'électrolyse de l'eau consiste à transformer l'eau (H<sub>2</sub>O) en dihydrogène (H<sub>2</sub>) et dioxygène (O<sub>2</sub>).
- Durant les années 1930 l'anglais **F.T. Bacon** entreprend de développer un dispositif opérationnel à partir de l'expérience de Grove. Ses travaux aboutissent vingt plus tard à la réalisation d'une pile d'une puissance d'un kW.
- La consécration surviendra en 1965 quand on apprend que les astronautes des capsules GEMINI consomment l'eau produite par les générateurs électriques de leur vaisseau. Ces générateurs sont les premières piles à combustibles ayant une utilisation réelle.

### 3.3 Notion de pile à combustible

#### 3.3.1 Principe

La pile à combustible PEM met en jeu la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. Elle transforme une énergie chimique en énergie électrique. Donc la pile à combustible est un appareil qui permet de convertir l'énergie chimique d'un combustible et d'un oxydant en énergie électrique. Elle fonctionne sur le mode inverse de l'électrolyse de l'eau. Son architecture est similaire à celle d'une batterie. Pour le bon fonctionnement de la pile, des accessoires lui sont associés. Ils ont pour objectif d'alimenter cette dernière en hydrogène et en air, d'évacuer l'eau formée à partir de la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène, et d'assurer le refroidissement. À cela s'ajoute un système de supervision permettant de coordonner l'ensemble des accessoires.

#### 3.3.2 Constitution

Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments (Figure 3.1):

- deux électrodes,
- un électrolyte

Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. A l'anode, on amène le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol). Le combustible est injecté à l'anode où il est oxydé et libère des électrons dans le circuit. La cathode est alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène). L'oxydant est injecté à la cathode où il est réduit grâce aux électrons issus du circuit extérieur. L'augmentation de la puissance nécessite l'association de plusieurs éléments en série ou en parallèle (stack), voir figure 3.2a.

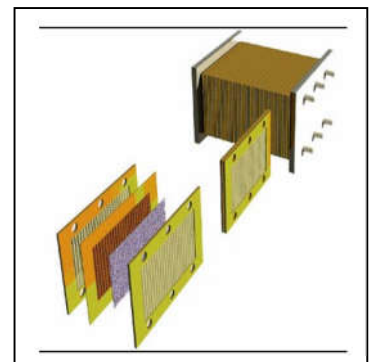
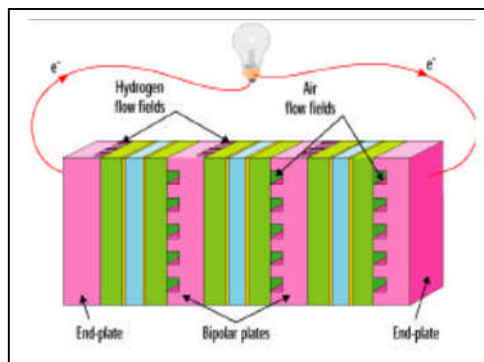
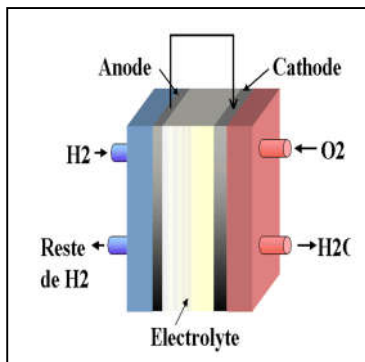


Fig. 3.1 Constitution général d'une pile à combustible	Fig.3.2a Assemblage de cellules élémentaires dans une pile à combustible (3 piles)	Fig. 3.2b Une cellule élémentaire d'une pile à combustible
--	--	--

### 3.3.3 Fonctionnement

L'hydrogène  $H_2$  alimente le côté anode (électrode négative) : ses atomes sont dissociés en électrons et en protons. Les protons traversent la membrane, tandis que les électrons circulent de l'anode vers la cathode (électrode positive) par les électrodes et le circuit électrique extérieur dans lequel une partie de leur énergie potentielle est convertie en travail utile. L'oxygène  $O_2$  (pur ou de l'air) alimente le côté cathode et se combine aux protons qui ont traversé la membrane et aux électrons venant du circuit électrique pour donner de l'eau (Figure 3.3). Cette eau issue de la réaction électrochimique doit être évacuée, souvent par un débit d'air en excès. La pile à combustible constitue donc un dispositif de transformation de matière et de conversion d'énergie fortement hétérogène.

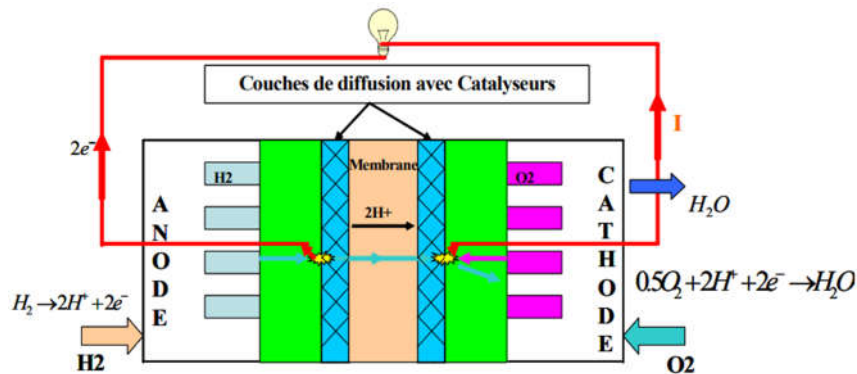


Fig. 3.3 Fonctionnement d'une pile à combustible

### 3.3.4 Réactions chimiques

Le résultat net des réactions simultanées au sein de ce dispositif de conversion électrochimique est une production d'eau accompagnée de production d'électricité à courant continu et de chaleur suivant les réactions :

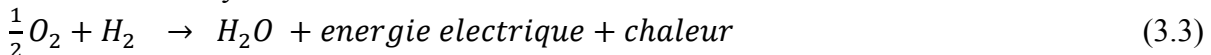
A la cathode (électrode positive), réduction de l'oxygène



A l'anode (électrode négative), oxydation de l'hydrogène



La réaction d'oxydoréduction totale s'écrit :



Les électrodes génèrent du courant tant qu'elles sont approvisionnées en combustible.

### 3.3.5 Rendement

Le rendement d'un processus de transformation d'énergie est défini comme (3.4):

$$\tau = \frac{\text{énergie récupérée}}{\text{énergie fournie}} \quad (3.4a)$$

Le rendement de la pile à combustible est donc égal au rapport entre l'énergie électrique délivrée et l'énergie potentielle de l'hydrogène consommé pour produire cette électricité, voir fig. 3.4b. L'énergie potentielle de l'hydrogène dépend des réactifs et des conditions de la réaction. Le rendement global peut se mettre sous la forme suivante:

$$\tau_{FC} = \tau_{thq} \times \tau_F \times \tau_{Voltq} \times \tau_{mat} \quad (3.4b)$$

Où

$\tau_{thq}$  est le rendement thermodynamique

C'est le rapport entre le travail électrique récupérable et l'enthalpie de la réaction à l'équilibre thermodynamique

$\tau_F$  est le rendement faradique

C'est un rapport qui tient compte du nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de carburant présent.

$\tau_{Voltq}$  est le rendement voltaïque

C'est le rapport entre la tension de sortie de la pile et la tension  $E_0$  (tension à vide) à la température concernée.

$\tau_{mat}$  est le rendement matière- Quantités de combustibles

Ce rendement concerne l'utilisation des réactifs au niveau des électrodes

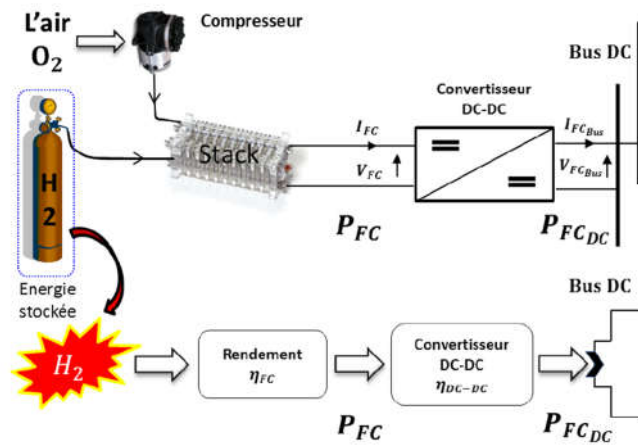


Figure 3.4 Notion du rendement de la pile

### 3.4 Les différents types de piles

#### 3.4.1 Types

Les différents types de piles à combustibles sont décrits selon les éléments qui interviennent dans leur fonctionnement. Ces éléments sont de cinq: la cathode, l'anode et l'électrolyte qui constituent la structure de la cellule et l'oxydant et le combustible qui sont les réactants. La nature de chacun de ces éléments peut varier, modifiant ainsi le(s) produit(s) de la réaction, la température de fonctionnement ou encore la densité d'électron créée.

Le tableau 3.1 donne les types et réactions.

Parmi ces types de piles à combustibles (PAC) on a deux technologies prometteuses et connaissent d'intenses efforts de R&D. D'une part les PAC à membrane polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnant à des températures basses comprises entre 50 et 90 °C qui sont les plus développées. Le rendement en électricité, supérieur à 80% en théorie, est supérieur à 50% en pratique. D'autre part les PAC à oxydes solides SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell) fonctionnant à des températures supérieures à 600 °C ce qui implique un moins haut rendement mais permet de valoriser la chaleur produite en cogénération. Avec ces PAC, on dispose donc de nouveaux générateurs électriques intrinsèquement non polluants a priori, exploitant un combustible très énergétique pour un usage électrique décentralisé ou embarqué. Mais des améliorations technologiques et des baisses de coûts sont encore indispensables pour permettre leur diffusion effective.

Tableau 3.1 Type et réactions

PEMC	Proton Exchange Fuel Cell $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Polymère acide (solide) : 60 à 90 °C
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Polymère acide (solide) : 60 à 90 °C
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $H_3PO_4$ (85 à 100 %) (liquide) : 160 à 220 °C

AFC	Alkaline Fuel Cell $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ $1/2O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow OH^-$ , KOH (8 à 12 N) (liquide) : 50 <sup>0</sup> C à 250 <sup>0</sup> C
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (liquid): 650 °C
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (solide) : 700 <sup>0</sup> C à 1000 <sup>0</sup> C

### 3.4.2 Les piles PEMFC

#### 3.4.2.1 Constitution

Les piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnent à des températures relativement basses (entre 80 et 100°C) et à des pressions de 1 à 5 bars. Elles sont constituées par (figure 3.5):

- une membrane polymère ionique de type acide (électrolyte) ;
- des électrodes ;
- des plaques de diffusion (backings) ;
- des plaques bipolaires.

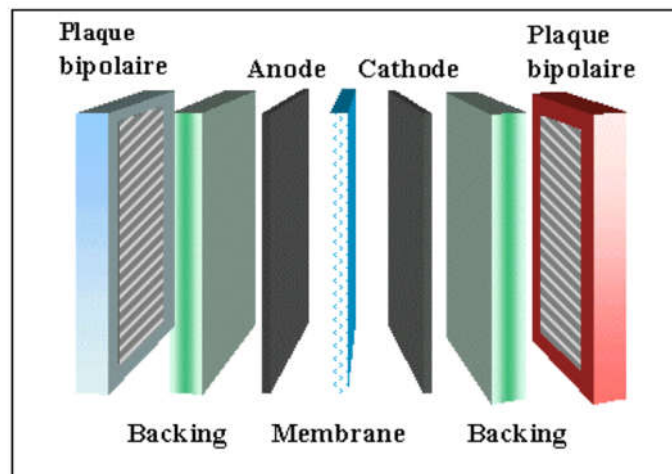


Fig. 3.5 Composantes de la PEMFC

#### A) L'électrolyte

L'électrolyte est une membrane polymère solide, les ions négatifs sont retenus dans la structure de la membrane. Seuls les ions hydrogène H sont mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane, de l'anode vers la cathode.

#### B) Les électrodes

Sièges des réactions d'oxydation et de réduction, elles sont recouvertes de platine. Le platine joue un rôle de catalyseur dans la réaction.

#### C) les plaques de diffusion (backings)

Entourant les électrodes, elles ont un triple rôle :

- diffuser les gaz sur les électrodes ;
- permettre le transfert des électrons ;
- assurer la gestion de l'eau (humidification de la membrane puis évacuation).

#### D) Les plaques bipolaires

C'est le cœur de la pile, elles permettent :

- la distribution des gaz ;
- l'évacuation de l'eau ;
- la collecte du courant.

Et en plus elle assure la connexion entre les piles élémentaires qui composent les piles à combustibles.

### 3.4.2.2 Les réactions

De façon simplifiée, les réactions mises en jeu au sein des PEMFC sont les suivantes :

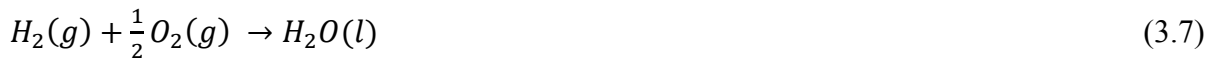
Anode



Cathode



Globalement



### 3.4.2.3 Les avantages

Les avantages se résument sur les points suivants :

**A) la température de fonctionnement** qui est relativement basse qui offre :

- une technologie simplifiée grâce à des contraintes thermiques peu importantes ;
- une mise en température aisée de la membrane et donc un démarrage rapide de la pile à combustible (très adapté au secteur automobile) ;
- l'évacuation aisée de la chaleur à température ambiante ;
- d'envisager aisément une bonne durée de vie.

**B) la technologie « tout solide »** donne :

- une bonne compacité de la pile à combustible ;
- Une durée de vie légèrement supérieure aux piles à électrolyte liquide

## 3.5 Production et stockage de l'hydrogène

### 3.5.1 Hydrogène source d'énergie

Comme on a vu sur la partie précédente que la pile à combustible nécessite une combustion pour son fonctionnement, en général, de l'hydrogène qui est un gaz très léger (masse volumique = 0,09 kg/m<sup>3</sup>, à 0°C) et possède un pouvoir calorifique très élevé (33,3 kWh/kg, contre environ 14 kWh/kg pour le méthane. L'hydrogène contient 3 fois plus d'énergie que le diesel et 2,5 fois plus que le gaz naturel. Il est inodore, incolore, non polluant.

### 3.5.2 Sources d'hydrogène

L'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Sa production est effectuée par deux procédures : reformage catalytique d'hydrocarbures (principalement gaz naturel) et production par électrolyse de l'eau. Aujourd'hui, environ la moitié de l'hydrogène produit dans le monde provient du reformage du gaz naturel, qui représente la source la plus économique. L'autre moitié de l'hydrogène est produite à partir du charbon ou du pétrole. L'électrolyse de l'eau est un procédé plus coûteux et ne représente aujourd'hui que quelques pour cent de l'hydrogène total produit.

Dans cette étude, on s'intéresse à la deuxième procédure qui va dans le contexte des énergies renouvelables.

### 3.5.3 Production par l'électrolyse

#### 3.5.3.1 Principe

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes

immergées dans un électrolyte liquide ou solide. Donc un électrolyseur permet de transformer l'électricité en dihydrogène par l'électrolyse de l'eau. Trois types d'électrolyseurs à eau ont été développés :

- Electrolyseurs alcalins.
- Electrolyseurs PEM.
- Electrolyseurs à haute température.

Le système le plus utilisé est l'électrolyseur alcalin qui sera présenté dans cette étude.

### 3.5.3.2 Electrolyseurs alcalins

Le principe de l'électrolyse alcaline repose sur la circulation d'un courant électrique pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène. Les électrodes sont métalliques (fer, palladium) et elles sont séparées par une membrane céramique. Les réactions sont données ci-dessous.

- A la cathode :



- A l'anode :



### 3.5.5 Auxiliaires de l'électrolyseur

Le système électrolyseur est composé principalement de quatre sous-systèmes :

- l'électrolyseur en lui-même ;
- les composants d'électronique de puissance : convertisseurs AC/DC et appareils de contrôle/commande ;
- le circuit hydraulique assurant la gestion des fluides (gaz et liquides) ;
- le circuit de chauffage/refroidissement.

### 3.6 Le stockage de l'hydrogène

L'hydrogène peut être stocké puis distribué sous plusieurs formes :

- sous forme gazeuse, comprimée sous haute pression (350–700 bar);
- sous forme liquide (-253°C);
- sous forme solide : hydrure de métaux, où différents métaux peuvent être utilisés, par exemple, Mg, Al ou d'autres alliages métalliques.

#### A) Le stockage sous pression

La première étape consiste à comprimer le gaz, souvent à travers un système multiétage. Le stockage sous forme gazeuse nécessite alors des réservoirs capables de résister à une forte pression (entre 350 et 700 bars) et à l'élévation de température due à la compression rapide du gaz. L'hydrogène peut être stocké dans des bouteilles de 10 litres jusqu'à des réservoirs de 10000 m<sup>3</sup>. On peut aussi stocker l'hydrogène sous terre sous forme comprimée.

#### B) Le stockage sous forme liquide

L'hydrogène est sous sa forme liquide lorsque sa température est de -253°C (20K). Le réservoir a souvent deux parois séparées par un espace pour éviter les pertes thermiques par convection.

#### C) Le stockage sous forme solide

C'est une forme de stockage d'hydrogène qui permet à celui-ci de s'insérer dans le réseau cristallin d'un métal avec lequel l'hydrogène a la propriété de former des liaisons covalentes ou ioniques. Ce type de métaux ou alliages peuvent donc stocker l'hydrogène entre leurs atomes.

### 3.7 Systèmes à ER utilisant les piles à combustibles

#### 3.7.1 Système PV hydrogène

La figure 3.6 montre un système PV-hydrogène composé d'un champ photovoltaïque (PV) qui alimente directement l'utilisateur. L'excédent solaire est stocké sous forme chimique. Un électrolyseur (EL) dissocie l'eau en hydrogène et oxygène. Le gaz est stocké sans perte quel que soit le temps de stockage. Lorsque le champ solaire ne peut pas fournir la totalité de la demande

d'électricité, la pile à combustible est connectée. Elle régénère l'électricité stockée en recombinaison l'hydrogène et l'oxygène. La pile à combustible (ou FC pour Fuel Cell) produit de l'eau pure qui est stockée pour approvisionner l'électrolyseur.

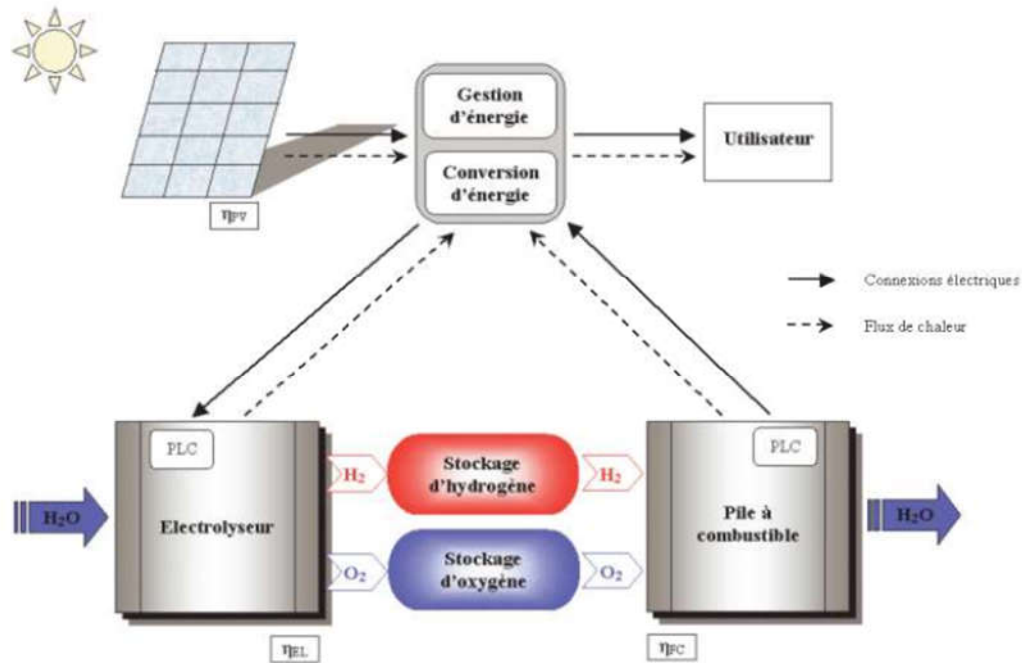


Figure 3.6 Présentation du système

### 3.7.2 Exemples de réalisation

#### A) Installation de petite puissance :

- relais de télécommunication (150 W) en Espagne ;
- champ photovoltaïque : 1,5 kWc;
- électrolyseur : 1 kW, de technologie PEM, pression de fonctionnement : 30 bar ;
- pile à combustible : 300 W, de technologie PEM;
- stockage d'hydrogène : hydrures métalliques, capacité : 70 Nm<sup>3</sup> .

Ce projet vise à une utilisation saisonnière du stockage d'hydrogène.

#### B) Installation de moyenne puissance : habitat individuel en site isolé (4 kW), France

- champ photovoltaïque de 36 m<sup>2</sup> (3,6 kWc) ; • électrolyseur de technologie alcaline, zéro gap (3,6 kW);
- pile à combustible de type PEM (4 kW);
- stockage de gaz : hydrogène (4 Nm<sup>3</sup>) et oxygène (2 Nm<sup>3</sup>) à 10 bar;

Ce projet européen PV-FC-SYS (1999-2002) a pour but d'étudier la faisabilité et d'expérimenter un système photovoltaïque/électrolyseur/pile à combustible pour la production d'énergie électrique en sites isolés.

#### C) Installation de moyenne puissance : charge de 5 kW au Québec.

L'institut de recherche de l'hydrogène, de l'université du Québec à Trois-Rivières, a réalisé un système hybride éolien-PV muni d'un stockage d'hydrogène, avec les caractéristiques suivantes:

- panneau solaire de 1 kWc ;
- éolienne de 10 kW;
- électrolyseur : technologie alcaline de 5 kW avec système de compression;
- stockage d'hydrogène sous forme comprimée : volume de 3,8 m<sup>3</sup> sous 10 bar ;
- stockage batterie : 42,24 kWh installés.

Le rendement global de l'électrolyseur et du système de compression est de 60 %, le rendement de l'électrolyseur seul étant de 65 %. Le rendement maximum du système pile à combustible est de 45%.

### 3.7 Applications dans le domaine de l'automobile

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. De nombreux projets de recherche initiés par des instances gouvernementales sont en cours.

#### Références

- [1] Alfred Rufer, Energy Storage Systems and Components, Taylor & Francis Group, LLC, 2018.
- [2] Frank S. Barnes Jonah G. Levine, Large Energy Storage Systems Handbook, by Taylor and Francis Group, LLC, 2011.
- [3] Ram B. Gupta, Hydrogen fuel : production, transport and storage, Taylor and Francis Group, LLC, 2009.
- [4] Detlef Stolten, Bernd Emonts, Fuel Cell Science and Engineering Materials, Processes, Systems and Technology, WILEY-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [5] Nathalie Devillers. Caractérisation et modélisation de composants de stockage électrochimique et électrostatique. Autre. Université de Franche-Comté, 2012. Français.
- [6] Julien Labbé. L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. <NNT : 2006ENMP1434>. <pastel-00002332>.
- [7] Séverine Busquet. Étude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : réalisation d'un banc d'essai et modélisation. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003. Français.
- [8] Denis Roussel, « Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxyde solide. Matériaux », Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015. France.
- [9] Samer Rabih, Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2008.