

La pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

I.4 .1. Généralités sur la PEMFC :

Au début des années 1960, les PEMFCs ont été inventées par Willard Thomas Grubb et Lee Niedrach de General Electric. Des membranes en polystyrène sulfoné étaient initialement utilisées comme électrolyte, mais elles ont été remplacées en 1966 par la membrane perfluorosulfonée, Nafion[®], fabriquée par la société Dupont de Nemours, supérieure en performance et durabilité [25]. Malgré les succès dans les programmes spatiaux Gemini de la NASA, les applications des piles à combustible

PEMFC étaient limitées en raison de leur coût élevé. Malgré une forte réduction des coûts de fabrication, les PEMFC restent toujours très onéreuses, notamment à cause de l'utilisation du platine, nécessaire à l'augmentation des cinétiques des réactions électrochimiques, et du coût des membranes échangeuses d'ions [25].

I.4 .2.Principe :

La PEMFC est une pile à combustible fonctionnant à basse température ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), permettant ainsi un démarrage rapide et une grande souplesse de fonctionnement. Le principe est relativement simple et peut être décrit comme une électrolyse inverse : il s'agit d'une combustion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, (cf. Figure. I. 11) [26] :

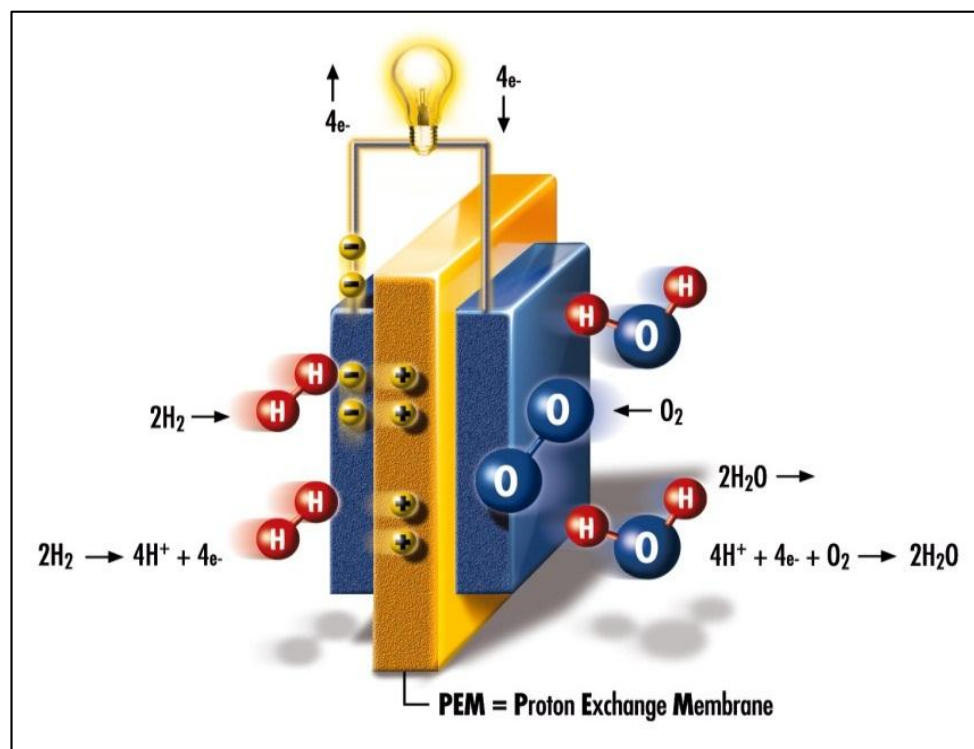
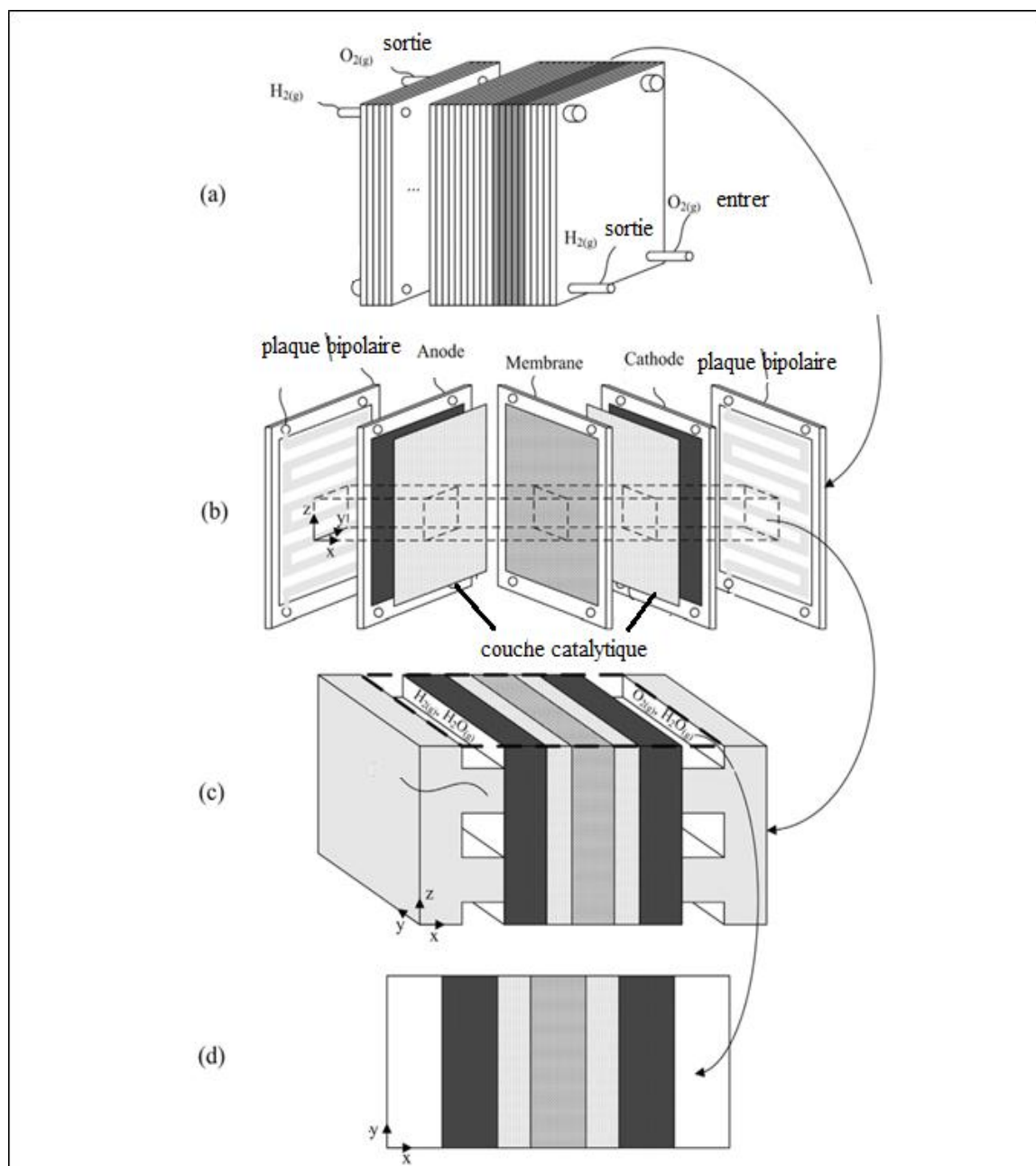


Figure. I. 11. Schéma de principe d'une PEMFC.

I.4 .3.Architecture de la PEMFC :

L'élément de base principal du cœur de la pile est la cellule élémentaire. Celle-ci est constituée d'un empilement regroupant les électrodes (anode et cathode), l'électrolyte (membrane), les couches de diffusion et les plaques bipolaires [27]. (cf. Figure.I.12).



a) empilement des PACs b)une pac c)géométrie de l'anode et la cathode d)représentation en 2D des couches de la pac

Figure. I. 12. Principaux constituants de la PEMFC.

1.4.3.1. Les électrodes (anode et cathode) :

Les électrodes sont le siège des réactions chimiques d'oxydoréduction qui mettent en jeu à la fois l'oxygène, les protons en solution (H^+) et le platine (catalyseur solide). Elles créent ainsi une zone de triple contact au niveau du site réactionnel. Les électrodes ont une triple fonction [28] :

- ✓ Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz.
- ✓ Permettre aux protons de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène, vers les sites de réduction de l'oxygène.
- ✓ Évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et les redistribuer sur les sites catalytiques cathodiques.

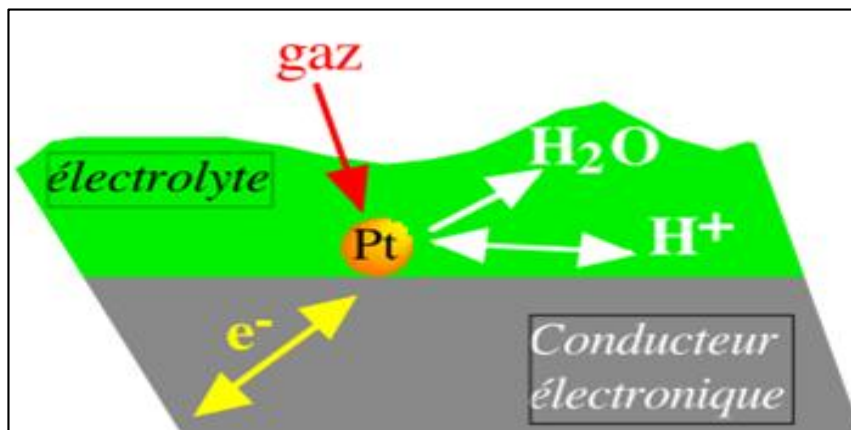


Figure. I. 13 .Représentation schématique d'un point triple.

Le catalyseur :

Le catalyseur le plus utilisé pour les électrodes est le platine pur ou allié à un élément de transition (Chrome, Manganèse, Nickel, Cobalt, Fer). En effet, le platine est le seul métal qui possède l'activité électro-catalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène.

De plus, il résiste durablement à la corrosion dans un tel environnement chimique très acide. Afin de favoriser la création de la zone du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- ✓ Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites des réactions. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.

- ✓ Être imprégnées d'une pâte constituée de catalyseur contenant du carbone platiné sur la face en contact avec l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée de pâte constitue la zone active et la partie non imprégnée constitue la zone diffusionnelle.
- ✓ Avoir un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau de type PTFE (Téflon) est généralement ajouté. L'évacuation de l'eau est primordiale pour une PAC afin d'éviter le noyage qui représente une source de dysfonctionnement.
- ✓ Être de bons conducteurs électroniques pour assurer la collecte des électrons et leur conduction vers les plaques bipolaires.
- ✓ Être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

Le platine convient parfaitement pour une alimentation en gaz très purs (hydrogène et oxygène). Côté hydrogène, on fonctionne avec une qualité dite 99,999% c'est dire qu'il n'y a que 10ppm de gaz autre que l'hydrogène (on peut trouver du gaz de qualité 99,9995% mais le prix est en conséquence). Côté anode on utilise, sauf pour les applications anaérobies de l'air ambiant. La qualité ne peut être garantie et il y a toujours présence de monoxyde de carbone (CO) qui est un véritable poison pour le platine. Les molécules de CO s'adsorbent à la surface du platine et bloquent l'accès à l'hydrogène. Pour y remédier on utilise un mélange platine-ruthénium à proportions à peu près égales. Une autre solution serait de fonctionner à température plus élevée mais nous avons vu que pour le moment, les membranes ne le permettent pas. Le soufre est également un poison pour le catalyseur et les hydrocarbures utilisés à l'entrée d'un reformeur pour générer l'hydrogène doivent être soigneusement désulfurés.

I.4 .3. 2. L'électrolyte (membrane) :

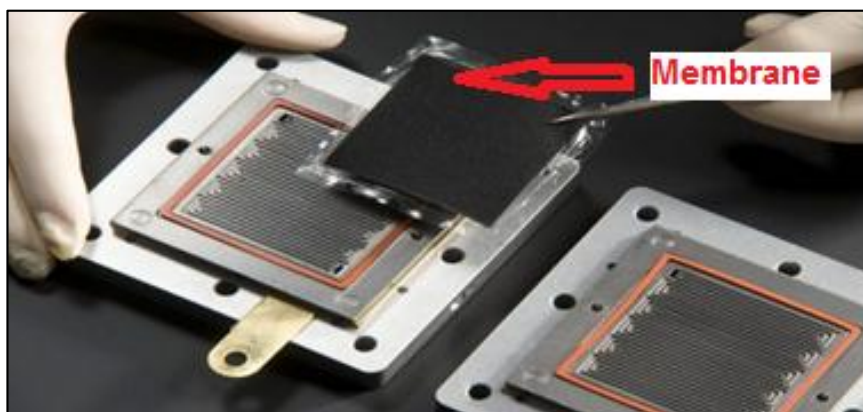


Figure. I. 14. Montage d'une membrane entre les plaques bipolaires.

L'électrolyte (cœur de la cellule) est une membrane conductrice protonique. Il est pris entre deux électrodes intégrées entre les couches de diffusion. L'ensemble de tous ces éléments est assemblé entre deux plaques bipolaires. Son rôle principal est de permettre le transfert des protons H^+ de l'anode vers la cathode tout en évitant le passage des électrons [29]. Cette fonction est d'une grande importance puisque ce sont ses propriétés de conduction qui conditionnent la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène, et donc les performances de la cellule. Les pertes ohmiques qui limitent le fonctionnement à hautes densités de courant sont principalement associées à la résistance électrique de la membrane qui est fonction de son épaisseur et de sa conductivité.

L'électrolyte sert aussi de séparateur entre les deux demi réactions chimiques d'oxydo-réduction. De ce fait, il doit être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène afin d'éviter le mélange des deux gaz. Il doit présenter aussi de bonnes propriétés de résistances mécanique et chimique face aux contraintes thermiques de pression et d'hydratation. En outre, il doit avoir la capacité de maintenir une teneur en eau élevée à haute température car cela conditionne les propriétés de conduction :

- ❖ il doit rester bien hydraté pour permettre le déplacement des protons H^+ mais en même temps il ne faut pas qu'il soit trop humidifié pour éviter le phénomène de noyage. En effet, une sur-humidification de la membrane conduit à son noyage et bloque par conséquent la diffusion des protons. En revanche, son assèchement augmente sa résistance électrique et provoque par suite une chute de rendement. Pour cette raison, la gestion de l'eau dans ce composant est l'un des problèmes majeurs dans les PAC.

I.4 .3. 3. Les plaques bipolaires ([30], [31]) :



Figure. I. 15. Une plaque bipolaire.

Les plaques bipolaires comportent des canaux de distribution qui fournissent le combustible sur l'une des surfaces et le comburant sur l'autre surface. Elles ont plusieurs fonctions :

- ✓ La collecte des électrons libérés au niveau des électrodes afin d'assurer la conduction du courant électrique.
- ✓ La séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- ✓ L'évacuation de l'eau produite, de la chaleur et des excès de gaz.
- ✓ La tenue mécanique de la cellule.

Ces plaques sont l'objet de nombreuses études, à la fois sur les matériaux à employer et sur les procédés de fabrication, car elles doivent répondre à de nombreux critères technico-économiques [32].

✓ Conductivité électrique :

Pour que les électrons puissent être transportés entre le cœur de la cellule et le circuit électrique externe, les plaques d'alimentation en gaz doivent être bonnes conductrices de courant. Ce critère est déterminant dans le choix du matériau employé.

✓ Conductivité thermique :

Les plaques bipolaires doivent avoir une bonne conductivité thermique pour évacuer la chaleur produite par la réaction électro-chimique.

✓ Résistance mécanique :

Pour qu'une cellule soit étanche, il faut serrer l'AME et les GDL entre les plaques bipolaires. Dans le cas d'un stack, plusieurs cellules sont comprimées les unes à côté des autres. De plus, la pile peut être mise sous pression lors de son fonctionnement. C'est pourquoi le matériau employé pour fabriquer les plaques bipolaires doit avoir une bonne résistance mécanique.

✓ Stabilité chimique et résistance à la corrosion :

Avec un électrolyte acide, un potentiel élevé à la cathode, la présence d'oxygène, de la chaleur et de l'humidité, toutes les conditions sont réunies pour faciliter la corrosion, à laquelle les plaques bipolaires doivent résister pour que le système fonctionne durablement.

✓ Imperméabilité aux gaz :

Si les plaques bipolaires sont poreuses ou perméables aux gaz, les réactifs fuient au lieu d'atteindre les électrodes et les performances de la pile en trouvent diminuées.

✓ Facilité d'usinage :

En vue d'une commercialisation à grande échelle, la réalisation des plaques, et notamment l'usinage des motifs de canaux parfois complexes, doit être rapide et peu coûteuse.

I.4 .3. 4. Les couches de diffusion :

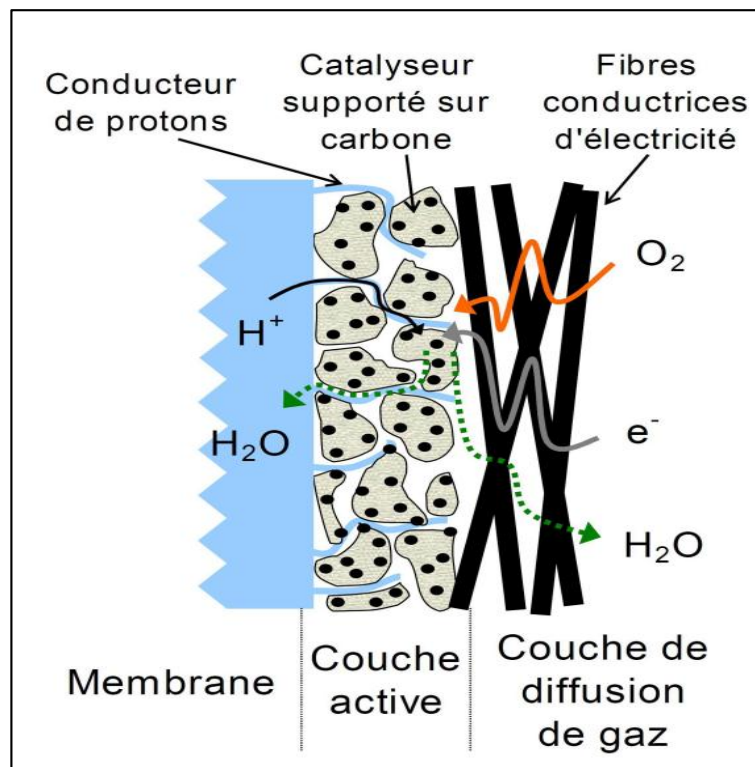


Figure .I. 16.Schéma d'une couche de diffusion.

Les couches de diffusion ont pour rôle :

- ✓ D'assurer l'approvisionnement de la couche active de l'électrode (couche de réaction) en gaz réactif généralement hydraté.
- ✓ D'effectuer la conduction électrique entre la couche active et les plaques bipolaires.
- ✓ D'évacuer l'eau produite du côté cathode afin d'éviter une accumulation d'eau liquide qui augmente la résistance au transport des gaz et limite ainsi leur diffusion.

Les composants des couches de diffusion doivent garantir une alimentation uniforme en gaz afin d'éviter les points chauds (dus au caractère isotherme de la réaction électrochimique) qui peuvent provoquer des fissures dans l'électrode. Ils doivent avoir aussi une bonne inertie chimique du fait qu'ils sont dans un milieu très corrosif.

I.5 Avantages et inconvénients :

I.5.1. Les avantages :

Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans les domaines de production d'énergie électrique. Cet attrait est justifié par leurs nombreux avantages :

✓ Hauts rendements énergétiques :

Actuellement, le rendement de conversion en énergie électrique varie selon le type de pile et est généralement supérieur à 50 %. L'énergie non convertie en énergie électrique émise peut être valorisée.

✓ Faibles émissions sonores :

Le cœur d'une pile n'émet pas de bruit, son fonctionnement est silencieux contrairement aux moteurs ou aux turbines à gaz. Seuls la ventilation, le convertisseur et la circulation des fluides sont audibles (compresseurs, pompes, ventilateurs) : un atout pour réduire la pollution sonore des villes.

✓ Peu d'émissions polluantes :

L'émission dégagée par un véhicule équipé d'une pile à combustible est quasiment nulle. En effet, le système en lui-même n'émet pas de CO₂ mais c'est dans la fabrication de l'hydrogène que l'on dégage des éléments polluants.

✓ Diverses températures de fonctionnement :

Pour les applications mobiles, la température à l'intérieur du moteur n'atteint que 80 °C au maximum, alors que la température du cœur d'un moteur diesel est de plus de 1000 °C. La température d'échappement des gaz de la pile est de 110 °C contre 800 °C pour un moteur traditionnel. Ces avantages des PAC augmentent d'autant plus le nombre et la diversité d'applications des piles à combustible.

✓ Pas ou peu d'entretien :

La pile à combustible ne provoque aucun mouvement : Il n'y a donc pas d'usure et elle ne nécessite aucun entretien. Ces données restent cependant théoriques compte tenu de la courte existence des piles à combustible. C'est pour cela que de nombreuses expériences sont en cours.

I.5.2. Les inconvénients :

✓ La sécurité :

Il y a peu d'éléments qui peuvent être considérés comme dangereux dans les constituants d'une PAC. Seul l'hydrogène est une matière première explosive.

✓ Le stockage (les fuites) :

Les fuites de l'hydrogène sont un problème inquiétant lors de sa production. Ces fuites sont inévitables, et on imagine facilement leur importance dans le cas d'une production à grande échelle.

✓ Le stockage (l'inflammabilité) :

L'hydrogène est un gaz classé « extrêmement inflammable ». Il peut exploser à partir d'un apport d'énergie d'inflammation très faible. En effet, une étincelle suffit si elle apporte une énergie de 0,02 milli-joule (MJ).

✓ Le prix de l'hydrogène :

Le prix reste élevé en comparaison avec les autres hydrocarbures mais il pourrait réduire considérablement en fonction de ces différents facteurs (quantité, source hydrocarbure, transport).

✓ Prix très élevé :

À cause des matériaux qui la compose ; Exemple : -Catalyseur composé en platine un métal noble, rare et très cher.

I.6 Travaux de thèse :

Parmi ces différents types les piles à combustible couramment développées, c'est la filière dite «à membrane échangeuse de protons » qui a été retenue par presque tous les acteurs de programmes automobiles dans le monde [32]. Généralement appelée PEMFC (pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell), elle intéresse également les industriels pour des applications stationnaires (jusqu'au mégawatt), portables (jusqu'à 100 W) et transport (jusqu'à quelques centaines de kW). Cette technologie retient l'attention pour ses avantages. Parmi ceux-ci, on peut citer les quatre atouts suivants : sa membrane solide (peu de fuites dues aux vibrations, durée de vie potentiellement élevée), sa puissance pour l'heure la plus élevée des technologies la rendant assez compacte et économique, son, temps de démarrage court et son fonctionnement à basse température [33].

À base de ces critères, nous choisissons d'accentuer notre étude sur les piles à combustibles de type PEM, plus précisément sur les phénomènes qu'ayant lieu dans le catalyseur de cette pile.