
Les piles à combustible

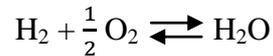
Ce chapitre a pour objet d'expliquer le contexte de la thèse. Il s'agit donc de présenter l'état de l'art à travers une étude bibliographique sur les piles à combustible. Tout d'abord, le contexte lié au domaine des piles à combustible est présenté : leur principe de fonctionnement, leur intérêt ainsi que les obstacles à leur développement. Ensuite, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux piles à combustible de type Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Nous présenterons dans un premier temps les différents éléments du cœur de la pile. Ensuite, nous nous intéresserons aux aérogels de carbone et à leur intérêt en tant que support de catalyseur. Puis, nous verrons comment les Assemblages Membrane Electrodes (AME) sont caractérisés en général et nous présenterons les différentes mesures réalisées sur le banc de test. Enfin nous étudierons les mécanismes de vieillissement dans les piles PEM.

Le principe des piles à combustible a été découvert par C.F. Schönbein en 1838 : grâce à un courant électrique il réalisa l'électrolyse de l'eau et obtint de l'hydrogène et de l'oxygène, mais il s'aperçut qu'en coupant le courant ces gaz donnaient lieu à un courant électrique inverse au premier. La première pile à combustible fut réalisée en 1839 par Sir W. Grove : il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène réalisée avec des électrodes de platine poreux utilisant l'acide sulfurique dilué comme électrolyte.

Après ces premières découvertes, les piles à combustible sont un peu tombées dans l'oubli en raison du développement de l'utilisation du charbon notamment. C'est grâce aux travaux de F.T. Bacon et à la réalisation en 1953 d'un premier prototype de puissance notable (quelques kilowatts pour des densités de courant de 1 A/cm^2 à 0.8 V) qu'un regain d'intérêt pour cette technologie est apparu. Ces recherches ont servi dans le cadre de programmes spatiaux dans les années 60 et se sont ensuite accélérées dans les années 70 aux Etats-Unis, en Europe et au Japon à la suite du premier choc pétrolier de 1973. Cependant cet élan a été freiné dès les années 80 en raison du coût important de ces technologies. Ce n'est qu'au début des années 90 que l'on s'est de nouveau intéressé aux piles à combustible pour diverses raisons : aggravation des problèmes environnementaux, avancées technologiques...

I.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de la pile à combustible repose sur la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique et thermique. Dans le cas d'une pile fonctionnant avec de l'hydrogène et de l'oxygène, la réaction chimique globale est la suivante :



Équation 1: Réaction chimique globale se déroulant dans une pile hydrogène/oxygène

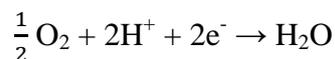
Cette réaction se déroule dans une structure composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un conducteur ionique, l'électrolyte. Le rôle de l'électrolyte est de séparer les réactifs tout en permettant un transfert de charge entre les deux électrodes. La réaction chimique globale (Équation 1) est le résultat de deux réactions électrochimiques (Équation 2, Équation 3) qui se déroulent à chaque interface électrode/électrolyte.

L'hydrogène (combustible) est oxydé à l'anode qui constitue le pôle négatif de la pile :



Équation 2: Oxydation électrochimique de l'hydrogène dans le cas d'un électrolyte acide

L'oxygène (comburant) est réduit à la cathode qui constitue le pôle positif de la pile :



Équation 3: Réduction électrochimique de l'oxygène dans le cas d'un électrolyte acide

I.1.2. Les différents types de pile à combustible

Il existe différentes familles de pile à combustible se distinguant par la nature de leur électrolyte et donc par leur température de fonctionnement (Tableau 1).

On peut distinguer les piles à combustible fonctionnant à haute température (SOFC et MCFC) de celles fonctionnant à basse température (PAFC, PEMFC et AFC). Les premières

ont l'avantage de ne pas nécessiter de catalyseur coûteux pour fonctionner contrairement aux piles basses températures. De plus, elles peuvent accepter d'autres combustibles que l'hydrogène (gaz naturel par exemple). Par ailleurs, contrairement aux piles basses températures, la présence de polluants dans le combustible tels que le CO est tolérée. L'intérêt des piles à combustible basses températures réside, entre autres, dans leur capacité à démarrer rapidement, qualité indispensable dans des applications portables ou automobiles.

| Sigle | Appellation | Electrolyte | Température de fonctionnement (°C) |
|--------------|--|---|---|
| SOFC | Pile à combustible à oxyde solide (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>) | ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ | 700 à 1000 |
| MCFC | Pile à combustible à carbonate fondu (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>) | Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ | 650 |
| PAFC | Pile à combustible à acide phosphorique (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>) | H ₃ PO ₄ | 200 |
| PEMFC | Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>) | Polymère conducteur protonique | 90 |
| DMFC | Pile à combustible au méthanol direct (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>) | Polymère conducteur protonique | 60-90 |
| AFC | Pile à combustible alcaline (<i>Alkaline Fuel Cell</i>) | KOH | 80 |

Tableau 1: Les différents types de piles à combustible et leurs principales caractéristiques [8]

Ce travail portant sur les piles à combustible PEM, nous nous concentrerons par la suite sur ce type de pile.

I.1.3. Applications des PEMFC

Les PEMFC présentent un large spectre de puissance, ce qui leur permet d'être utilisées dans les trois grands types d'applications des piles à combustible : embarquée (transport), stationnaire ou portable. Cette caractéristique devrait permettre de leur ouvrir un marché très important.

Parmi les différents types de piles à combustible, seule la pile de type PEMFC est capable de satisfaire aux exigences des applications automobiles (démarrages rapides et fréquents) sans compromettre sa longévité ou ses performances. Elle peut fournir une puissance importante dès son démarrage à température ambiante, c'est à dire bien en dessous de sa température de fonctionnement.

Les PEMFC peuvent également être utilisées pour un usage stationnaire pour fournir à la fois de l'électricité et de la chaleur dans des installations de cogénération. Lors de son fonctionnement la pile génère en effet de la chaleur qui peut être valorisée dans le secteur du bâtiment. Elles peuvent également être utilisées comme générateurs de secours.

I.1.4. Intérêt des PEMFC

L'intérêt des PEMFC est multiple. D'un point de vue énergétique, ces piles à combustible permettraient de s'affranchir partiellement du pétrole (en fonction du mode de production de l'hydrogène, cf. I.1.6) notamment dans le domaine des transports. L'économie mondiale en est en effet de plus en plus dépendante : entre 1998 et 2008 la consommation annuelle de pétrole a augmenté de près de 13 % [9]. Cette hausse de la consommation entraîne une élévation importante de son prix, comme en 2008 où le prix du pétrole a atteint en juillet 133 \$US/baril [10] et n'a chuté qu'en raison de la crise économique ayant entraîné une baisse de la demande.

D'un point de vue environnemental, les piles à combustible PEM représentent une opportunité pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, notamment dans le domaine des transports car elles n'émettent pas de CO₂ au niveau local. Alors que les émissions de CO₂ ne cessent d'augmenter dans tous les secteurs (Figure 1), de plus en plus d'experts s'accordent à dire que les émissions mondiales de CO₂ doivent être réduites. En effet, d'après le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), il est nécessaire de limiter la hausse des températures à moins de 2°C par rapport aux niveaux de l'ère préindustrielle pour que les changements climatiques soient maîtrisables. Selon les différents scénarii établis par le GIEC [11], pour que le seuil de 2°C ne soit pas dépassé, la croissance des émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) doit être arrêtée avant 2020, puis ces émissions doivent être réduites de plus de la moitié par rapport aux niveaux de 1990 d'ici 2050.

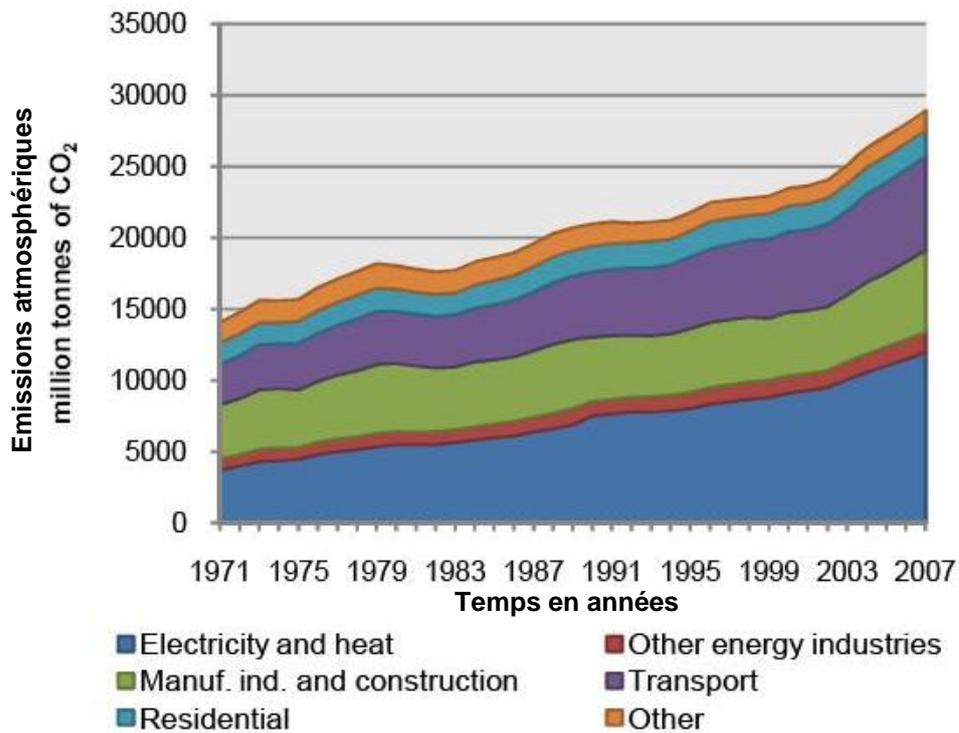


Figure 1: Evolution cumulée des émissions mondiales de CO₂ entre 1971 et 2007 en fonction du secteur [12]

Le secteur des transports représente 28 % des émissions de CO₂ en Europe [6] et 34 % aux Etats-Unis [13]. L'utilisation de piles à combustible dans ce secteur pourrait donc permettre (toujours en fonction du mode de production de l'hydrogène) de réduire considérablement les émissions de CO₂ (Figure 2).

Les piles à combustible dans le domaine des transports permettraient également de réduire la pollution atmosphérique urbaine (NO_x, CO, particules fines...) qui a un impact important sur la santé [14] (système respiratoire et cardiovasculaire notamment).

Par ailleurs, dans le domaine des transports, les piles à combustible sont souvent comparées aux batteries pour être utilisées dans des véhicules dits à zéro émission (ZEV). Même si les piles à combustible possèdent un avantage sur de tels systèmes (elles permettent a priori de s'affranchir de temps de ravitaillement longs et leur autonomie ne dépend que de la quantité de combustible embarquée à partir du moment où son stockage sera maîtrisé), il y a de fortes chances qu'à terme les systèmes mis sur le marché soient des systèmes hybrides dont l'apport énergétique principal viendrait des piles à combustible.

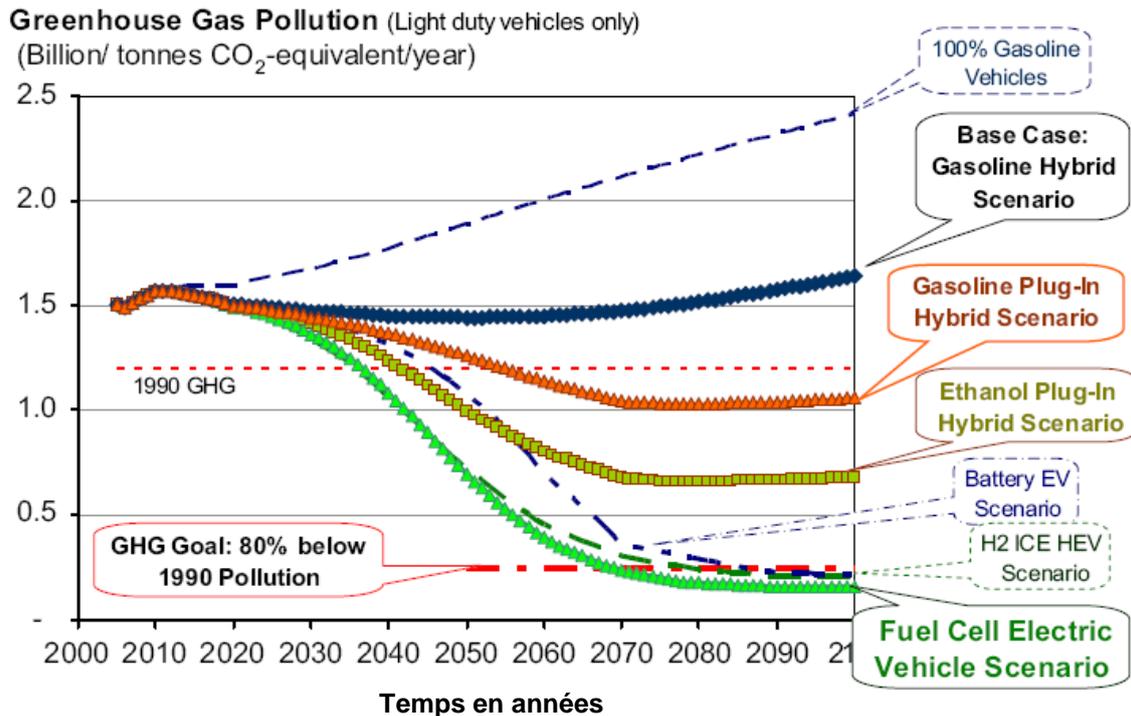


Figure 2: Projection des émissions de gaz à effet de serre au cours du temps en fonction de différents scénarii de développement de véhicules [13]

Enfin, les piles à combustible PEM présentent un avantage dans le domaine des applications portables. En effet, elles permettent d'accéder à une plus grande densité énergétique (à partir du moment où le stockage de l'hydrogène sera maîtrisé) que les batteries actuellement utilisées, ce qui permet une plus grande autonomie à volume ou poids constant. De plus, celles-ci ne sont limitées que par la quantité de combustible embarquée. Il n'y a pas de long temps de chargement. Les PEMFC sont les plus adaptées à ce type d'applications en raison de leur faible température de fonctionnement et de leur compacité.

I.1.5. Obstacles au développement des piles à combustible

Il existe plusieurs obstacles empêchant le développement à grande échelle des piles à combustible. Tout d'abord le coût de ces systèmes est encore trop élevé (en raison notamment de l'utilisation de platine et de membranes très coûteux) pour pouvoir concurrencer les moteurs à combustion internes traditionnels : 30 \$US/kW pour ces derniers contre 61 \$US/kW en 2009 pour un système de pile à combustible de type PEM de 80 kW_e [3]

(projection réalisée sur la base d'une production de 500 000 *stacks*¹ par an). Le Ministère de l'Énergie des États-Unis (Department Of Energy, appelé par la suite DOE) n'a pour objectif d'égaliser le coût des moteurs à combustion interne qu'à partir de 2015. Ce problème du coût est très sensible dans le cas d'applications automobiles où il est également nécessaire d'améliorer les performances, la compacité et la durabilité des piles à combustible PEM.

Dans le cas des applications portables (électronique), le coût des piles est moins sensible car l'énergie y est généralement plus chère. Sur de telles applications la compacité du système est primordiale (densité d'énergie stockée et densité de puissance produite).

En ce qui concerne les applications stationnaires, la priorité est d'améliorer la durabilité de tels systèmes qui doit atteindre plusieurs dizaines de milliers d'heures.

En dehors des problèmes technologiques spécifiques à la pile, une importante difficulté subsiste notamment pour l'introduction de véhicules munis de piles à combustible : le développement d'une infrastructure hydrogène suffisante. Une telle infrastructure nécessite d'importants investissements, ce qui n'est pas impossible puisqu'il existe déjà plus d'une centaine de stations dans le monde (principalement aux États-Unis, au Japon et maintenant de plus en plus en Allemagne) [15]. La difficulté sera donc de faire concorder à l'échelle spatiale et temporelle la demande et l'investissement. Dans le même temps, il sera nécessaire de faire accepter la présence de l'hydrogène à bord par le grand public.

I.1.6. La filière hydrogène

Si nous nous intéressons à l'impact environnemental d'un système pile à combustible en prenant en compte les procédés de production actuellement majoritaires de l'hydrogène, l'intérêt des piles décroît, ce qui pourrait être un frein à leur développement. En effet si l'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers, le gaz dihydrogène (généralement appelé hydrogène) n'est pas directement accessible sur Terre, contrairement au pétrole. Il faut donc le synthétiser à partir d'une énergie primaire. Or, l'hydrogène est actuellement produit à près de 96 % à partir de matière première d'origine fossile (Figure 3). Ces modes de production peuvent être envisagés dans un premier temps mais ils ne pourront être utilisés sur le long terme à moins d'avoir recours à la capture et à la séquestration du CO₂ qui restent

¹ Terme anglais usuellement employé pour désigner la pile elle-même (empilement de cellules)

encore incertaines [16]. Par ailleurs les énergies fossiles sont limitées car non renouvelables, ce qui aura tendance à augmenter le prix de l'hydrogène issu de telles sources d'énergie.

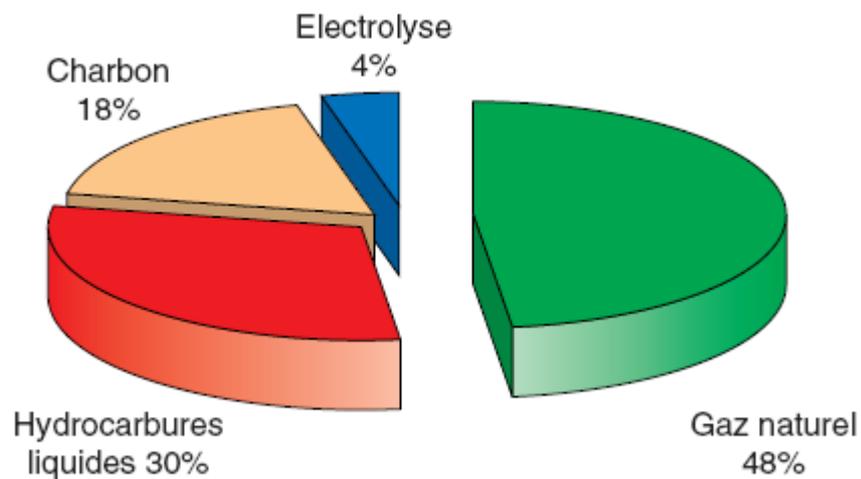


Figure 3: Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde [17]

Il est donc nécessaire d'envisager d'autres sources d'énergie et ressources d'hydrogène pour la production d'hydrogène. Des études ont été menées [18] sur le rendement énergétique, le coût et l'impact environnemental de différentes filières pour juger de leur intérêt. Pour cela il est nécessaire de réaliser un bilan global c'est à dire « du puits à la roue » (« well-to-wheel » en anglais) : de la production du gaz jusqu'à son utilisation finale sans oublier son transport et son stockage. La Figure 4 présente les performances des différentes filières de production et d'utilisation d'hydrogène du « puits à la roue », pour effectuer 100 km en termes de consommation d'énergie et d'émissions de gaz à effet de serre (exprimées en équivalent CO₂). Les meilleures performances d'un point de vue à la fois énergétique et environnemental sont obtenues pour un véhicule Pile A Combustible (PAC) alimenté par de l'hydrogène comprimé ex-éolien (électrolyse de l'eau avec de l'électricité d'origine éolienne) ou ex-bois (hydrogène produit par gazéification du bois). Cependant, les bénéfices sont faibles au niveau de la consommation énergétique par rapport à un véhicule hybride (MCI hybride+gazole) et beaucoup d'efforts restent à fournir pour produire de l'hydrogène par ces deux voies de manière économique et massive.

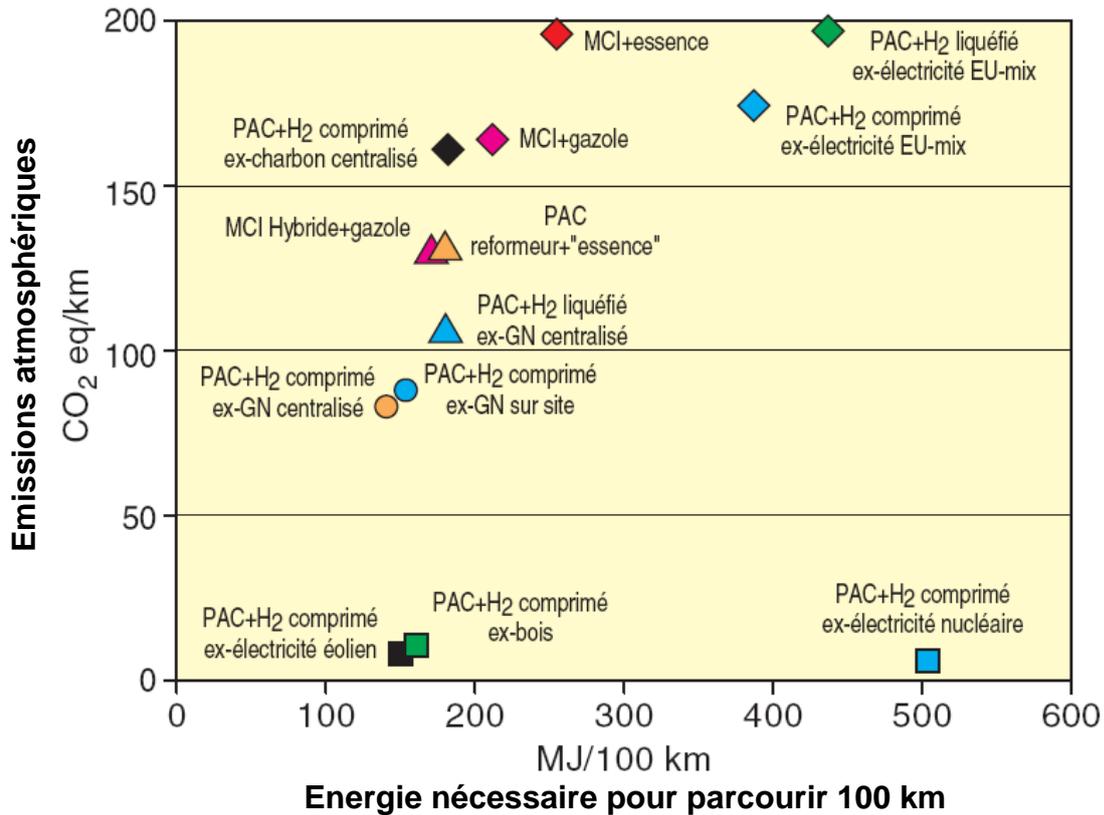


Figure 4: Performances "du puits à la roue" des principales filières hydrogène. MCI : moteur à combustion interne, PAC : pile à combustible, GN : gaz naturel [17]

Pour les filières dont l'hydrogène ex-électricité (via l'électrolyse de l'eau) alimente des véhicules PAC, les résultats sont contrastés en fonction du mode de production de l'électricité. Du point de vue des émissions atmosphériques, les résultats sont excellents pour la filière ex-électricité nucléaire mais très mauvais en terme de consommation énergétique globale. Les performances peuvent même s'avérer pires que celles des véhicules actuels (MCI+essence ou MCI+gazole) si on considère que l'hydrogène est produit à partir d'électricité issue du mix électrique européen (PAC+H₂ liquéfié ex-électricité EU-mix ou PAC+H₂ comprimé ex-électricité EU-mix).

1.1.7. Situation actuelle des PEMFC et objectifs de développement

La commercialisation des PEMFC en est encore à ses balbutiements. Le marché semble pour l'instant ouvert principalement pour les applications portables et stationnaires (Figure 5). Les marchés des bus, des véhicules légers et de niche dans le transport ne représentent à eux trois que 15 % du nombre total d'installations. Par ailleurs, ces unités ont

essentiellement été installées dans le cadre de projets expérimentaux. Aujourd’hui, très peu de systèmes sont effectivement commercialisés.

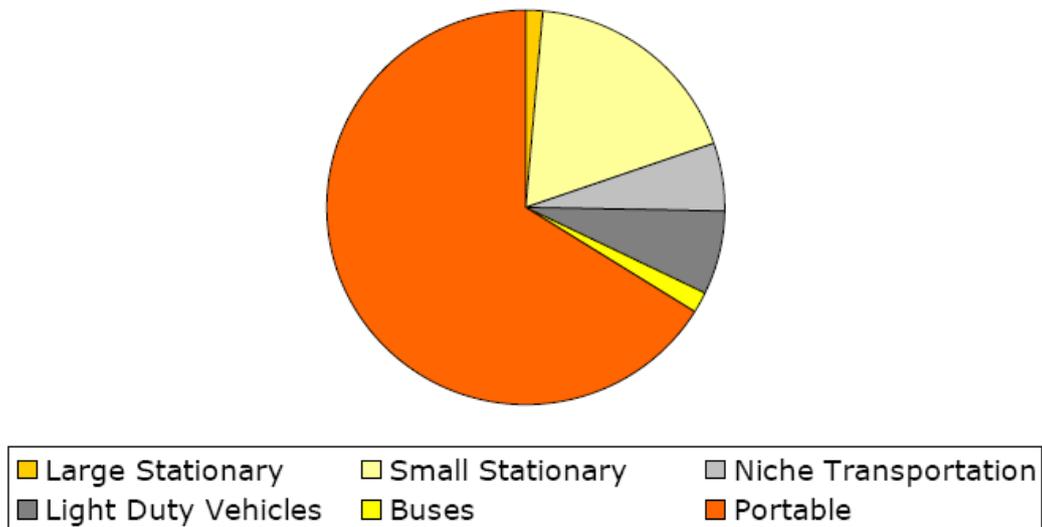


Figure 5: Répartition des unités PEM installées dans le monde en fonction de leur application [19]

Cette faible percée des PEMFC sur le marché de l’automobile est due à la stratégie des constructeurs automobiles : les nouveaux modèles sortis servent pour réaliser des tests et avoir un retour d’expérience pour la génération suivante, ce qui prend entre 3 et 4 ans. Cependant le développement des véhicules munis de piles à combustible devrait s’accélérer puisque General Motors et Honda ont mis en circulation, dans le cadre de projets de démonstration, environ 100 véhicules chacun. Les caractéristiques techniques comparées des deux véhicules (Chevy Equinox FC pour General motors et FCX Clarity pour Honda) sont données dans le Tableau 2. Le prix des modèles mis en circulation par General Motors et Honda n’est pas connu mais puisqu’il s’agit de prototypes, il est raisonnable de supposer que leur coût est encore prohibitif.

General Motors, Toyota, Honda, Daimler et Hyundai prévoient une commercialisation à l’horizon 2015 [20]. Toyota cible un prix de vente d’environ 50000 US\$ en 2015 grâce à la réduction de la quantité de platine utilisée (le véhicule a été décrit comme similaire à un véhicule essence de modèle « sedan » avec des coûts supplémentaires). Ce prix de vente devrait permettre de couvrir le coût de production [20]. Ce début de commercialisation devrait représenter une toute petite partie de la production automobile mondiale puisqu’on évalue à 10000 véhicules la production annuelle mondiale de véhicules légers munis de piles à

combustible en 2014 [21] sur une production mondiale de 78 millions de véhicules légers par an. La commercialisation de ces véhicules devrait ensuite monter en puissance à partir de 2015 [22].

| | | Chevy Equinox FC <i>(General Motors)</i> | FCX Clarity <i>(Honda)</i> |
|--|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| Caractéristiques techniques du véhicule | Classe de véhicule | SUV (Sport Utility Vehicle) | familial |
| | Combustible | H ₂ (gaz comprimé) | H ₂ (gaz comprimé) |
| | Puissance moteur (kW) | 73 | 100 |
| | Type de pile à combustible | PEM (93 kW) | PEM (100 kW) |
| | Batterie | 250 V Ni-MH (35 kW) | 288 V Lithium Ion |
| Consommation | En ville (km/kg H ₂) | 69 | 97 |
| | Sur autoroute (km/kg H ₂) | 77 | 97 |
| | Autonomie (km) | 306 | 386 |

Tableau 2: Caractéristiques techniques comparées des deux véhicules équipés de piles à combustible et testés par General Motors et Honda, d'après [23]

Pour répondre aux différents enjeux de développement (coût, densité de puissance, durabilité), le DOE publie des objectifs chiffrés pour une pile de 80 kW_e alimentée en hydrogène et destinée à une application transport (Tableau 3). Ces données regroupent des objectifs pour toutes les échelles de développement, depuis les électrodes jusqu'au système. On y retrouve des objectifs pour 2010 et 2015 (date prévue pour un début de commercialisation) et un état de l'art des performances pour l'année 2005.

La réduction du coût doit s'opérer via une forte réduction de la quantité de catalyseur (d'un facteur 5) qui représentera toujours une proportion importante du coût de l'AME (3 \$/kW_e de catalyseur pour un AME coûtant 5 \$/kW_e en 2015), et/ou via une plus grande durabilité du système. Il s'agit de réduire la quantité de platine utilisée pour réduire le coût des piles mais aussi pour éviter de remplacer notre dépendance au pétrole par une dépendance au platine dont les ressources finies sont concentrées pour l'essentiel en Afrique du Sud même si le recyclage du platine est envisageable [24].

| | | Statut | Objectifs | |
|-------------------|--|--------|-----------|-------|
| | | 2005 | 2010 | 2015 |
| SYSTEME | Coût (\$/kW _e) ^a | 110 | 45 | 30 |
| | Efficacité à 25 % de la puissance (%) | 59 | 60 | 60 |
| | Efficacité à pleine puissance (%) | 50 | 50 | 50 |
| | Densité de puissance (W/L) | 500 | 650 | 650 |
| | Durabilité (heures) | ≈ 1000 | 5000 | 5000 |
| STACK | Coût (\$/kW _e) ^a | 70 | 25 | 15 |
| | Efficacité à 25 % de la puissance (%) | 65 | 65 | 65 |
| | Efficacité à pleine puissance (%) | 55 | 55 | 55 |
| | Densité de puissance (W/L) | 1500 | 2000 | 2000 |
| | Durabilité (heures) | 2000 | 5000 | 5000 |
| AME | Température de fonctionnement (°C) | < 80 | < 120 | < 120 |
| | Coût (\$/kW _e) | 60 | 10 | 5 |
| | Performance à pleine puissance (mW/cm ²) | 600 | 1000 | 1000 |
| | Durabilité (heures) pour une température de fonctionnement < 80°C | ≈ 2000 | 5000 | 5000 |
| | Durabilité (heures) pour une température de fonctionnement > 80°C | - | 2000 | 5000 |
| ELECTRODES | Coût du catalyseur ^b (\$/kW _e) | 55 | 5 | 3 |
| | Quantité de catalyseur ^b (g/kW _e) | 1.1 | 0.3 | 0.2 |
| | Charge en catalyseur ^b (mg/cm ²) | 0.8 | 0.3 | 0.2 |
| | Activité massique ^c (A/mg _{Pt} @0.9 V ^d) | 0.11 | 0.44 | 0.44 |
| | Activité spécifique ^c (μA/cm ² @0.9 V ^d) | 180 | 720 | 720 |

(a) Projection des coûts sur la base d'une production annuelle de 500000 systèmes par an ; (b) le catalyseur peut contenir du platine, du palladium ou du ruthénium ;(c) Tests pratiqués à 80°C et 120°C sur un AME alimenté par H₂ et O₂; humidité relative=100 % ; P=1.5 bar ; stœchiométrie H₂/O₂=2/9.5 ; (d) tension corrigée de la résistance

Tableau 3: Statut 2005, objectifs 2010 et 2015 pour un système pile à combustible PEM de 80 kW pour l'application transport, alimenté en dihydrogène. D'après [25]