

Méziane Boudellal

LA PILE À COMBUSTIBLE

L'hydrogène et ses applications

2^e édition

Préface

Dr Ulf Bossel

DUNOD

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2007, 2012
ISBN 978-2-10-057521-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

PRÉFACE À LA SECONDE ÉDITION

La première édition de cet ouvrage est parue en 2007. Elle reflète donc la situation en 2006.

2006 à 2011, cinq ans qui ont permis :

- à des technologies encore balbutiantes de percer ;
- à d'autres de s'imposer, fortes de cinq ans d'expérience ;
- à de nouvelles applications d'apparaître.

L'autre face est malheureusement la disparition de certaines technologies et le piétinement d'autres qui n'arrivent pas à percer. Sur le plan industriel, de nombreuses fusions, disparitions ou arrêts d'activité dans le domaine de la pile à combustible ont aussi jalonné cette période.

■ Où en est-on en 2011 ?

Parmi les espoirs déçus, on note les applications ultraportables (téléphones portables, équipements multimédias ou informatique) où aucune commercialisation n'a eu lieu malgré de nombreuses annonces, car les batteries conventionnelles règnent toujours en maître suite aux importants progrès en termes de capacités et de dimensions. Les applications portables ont trouvé une niche comme « groupe électrogène » dans les camping-cars par exemple. La micro-cogénération domestique utilisant des piles à combustible s'est développée au Japon où plusieurs milliers d'unités sont en service, mais reste tributaire de subventions. Dans le domaine des transports terrestres, le véhicule électrique (avec batteries) est en train de s'imposer au détriment de la pile à combustible.

■ Que retenir ?

La pile à combustible continue malgré tout à se développer sans toutefois trouver le créneau qui lui permettrait de décoller et de s'imposer (sauf dans de rares exceptions). Cependant, de nombreuses activités sont toujours fortement subventionnées par des programmes nationaux ou européens. Cette approche ne permet pas un décollage industriel à des coûts compétitifs. En production d'électricité décentralisée et avec un rendement élevé, la pile à combustible demeure malgré tout une technologie prometteuse. Il reste le problème de la production propre et de la distribution du combustible « idéal » que serait l'hydrogène.

D^r Ulf Bossel

*Fondateur de la rencontre annuelle
European Fuel Cell Forum de Lucerne, Suisse*

PRÉFACE À LA PREMIÈRE ÉDITION

Mon arrière-arrière-grand-père Christian Friedrich Schönbein se serait certainement réjoui de cet ouvrage qui traite de la concrétisation d'un phénomène électrochimique qu'il a découvert en 1838 et décrit dans le *Philosophical Magazine* de janvier 1839 avec ces mots : « Nous sommes amenés à admettre que le courant en question est créé par la combinaison de l'hydrogène avec... l'oxygène... »

Depuis la découverte de l'effet pile à combustible, cette méthode de génération de courant n'a toujours pas acquis une importance économique. Avec la découverte de la dynamo par Werner von Siemens, la puissance de machines tournantes put être convertie en courant électrique. Au début, ce furent l'eau et les moulins à vent qui entraînèrent les générateurs. Plus tard, ce furent les machines à vapeur, les turbines et les moteurs à combustion grâce auxquels charbon, pétrole et gaz furent plus faciles à convertir en courant qu'avec des piles électrochimiques.

Deux développements ont cependant rendu la pile à combustible à nouveau intéressante : d'une part son rendement élevé, surtout apprécié pour les petites installations, d'autre part la conversion électrochimique de combustible en courant continu, qui ne produit pratiquement pas de polluants. Cela est valable pour tous les types de piles à combustible.

L'existence de plusieurs types de piles à combustible est un avantage important. Certaines peuvent utiliser les combustibles classiques pour une conversion plus ou moins efficace en courant continu, d'autres nécessitent pour leur fonctionnement de l'hydrogène pur qui doit être produit artificiellement. L'énergie nécessaire pour la production d'hydrogène peut dans le meilleur des cas être à nouveau récupérée. L'hydrogène n'est qu'un moyen de transport de l'énergie, qui doit d'abord être disponible. La diffusion des piles à combustible à basses températures est donc limitée pour des raisons physiques dues à l'hydrogène.

Les piles à combustible à hautes températures peuvent, elles, convertir directement les hydrocarbures. Elles sont déjà adaptées à l'utilisation du gaz naturel. À l'avenir, elles pourront aussi utiliser du biogaz. L'intérêt pour les piles à électrolyte solide ou à carbonates fondus croît régulièrement alors qu'un certain désenchantement est observé pour les piles à basses températures.

Dans son livre *La pile à combustible*, Méziane Boudellal décrit tous les types de piles à combustible et pose ainsi les fondements indispensables pour une meilleure connaissance de cette technique actuelle bien qu'ancienne. Qu'il en soit ici vivement remercié.

D^r Ulf Bossel

*Fondateur de la rencontre annuelle
European Fuel Cell Forum de Lucerne, Suisse*

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	XVII
Introduction	1

A

La pile à combustible

1 • Qu'est-ce qu'une pile à combustible ?	5
1.1 Pourquoi pile ?	5
1.2 Pourquoi à combustible ?	6
1.3 À quoi ressemble une pile à combustible ?	6
2 • Le renouveau de la pile à combustible	9
2.1 Premier renouveau	9
2.2 Renouveau depuis les années 1990	10
3 • Historique de la pile à combustible	13
3.1 Les débuts de l'électricité	13
3.2 La découverte de l'électrolyse	14
3.3 La découverte de la pile à combustible	14
3.4 Les développements de la pile à combustible	16
3.5 Premières applications	17

B

Principe

4 • Structure d'une pile à combustible	21
5 • Thermodynamique appliquée aux systèmes électrochimiques	25
5.1 Notion d'équilibre et réversibilité	25
5.2 Systèmes électrochimiques – Surtension	25
5.3 Oxydo-réduction	26
5.4 Vitesse de réaction – Catalyse	27
5.5 Énergie libre de Gibbs	29
5.6 Cinétique des réactions électrochimiques : zone de triple contact	30
5.7 Résumé	40
6 • Caractéristiques d'une pile à combustible	41
6.1 Tension réelle	41
6.2 Point optimal de fonctionnement	49
6.3 Rendement d'une pile à combustible	50
6.4 Puissance fournie par une pile à combustible	52
6.5 Gestion de l'eau produite	52
6.6 Gestion thermique	53
6.7 Caractérisation d'une pile à combustible	53
6.8 Résumé	54

C

Types de piles à combustible

7 • Classification générale	57
8 • PEMFC – Pile à combustible à membrane polymère ou à membrane échangeuse de protons	59
8.1 Historique	59
8.2 Réactions chimiques	59
8.3 Structure d'une cellule élémentaire	59
8.4 Fonctionnement	66

8.5	Caractéristiques et performances	69
8.6	Avantages	70
8.7	Inconvénients	70
8.8	Applications	70
9	DMFC – Pile à combustible au méthanol direct	71
9.1	Historique	71
9.2	Réactions	71
9.3	Structure d'une cellule élémentaire	72
9.4	Fonctionnement	73
9.5	Caractéristiques et performances	75
9.6	Avantages	75
9.7	Inconvénients	76
9.8	Applications	76
10	DEFC – Pile à combustible à l'éthanol (direct)	77
10.1	Réactions théoriques	77
10.2	Tension	78
10.3	Développements	78
11	PAFC – Pile à combustible à acide phosphorique	79
11.1	Historique	79
11.2	Réactions	79
11.3	Structure d'une cellule élémentaire	79
11.4	Fonctionnement	81
11.5	Caractéristiques et performances	82
11.6	Avantages	82
11.7	Inconvénients	82
11.8	Applications	82
12	AFC – Pile à combustible alcaline	83
12.1	Historique	83
12.2	Réactions	83
12.3	Structure d'une cellule élémentaire	84
12.4	Fonctionnement	85
12.5	Caractéristiques et performances	86
12.6	Avantages	86
12.7	Inconvénients	86
12.8	Applications	86

13 • MCFC – Pile à combustible à carbonate fondu	87
13.1 Historique	87
13.2 Réactions	87
13.3 Structure d'une cellule élémentaire	88
13.4 Fonctionnement	88
13.5 Caractéristiques et performances	89
13.6 Avantages	90
13.7 Inconvénients	90
13.8 Applications	90
14 • SOFC – Pile à combustible à oxyde solide	91
14.1 Historique	91
14.2 Réactions	91
14.3 Structure d'une cellule élémentaire	92
14.4 Fonctionnement	97
14.5 Caractéristiques et performances	97
14.6 Avantages	98
14.7 Inconvénients	98
14.8 Applications	98
15 • Comparaisons des différents types de piles à combustible	99
15.1 Critères de comparaison	99
15.2 Résumé	100

D

Modules

16 • Structure d'un module (stack)	103
17 • Plaques bipolaires	105
17.1 Caractéristiques	106
17.2 Matériaux	106
17.3 Fonction hydraulique	108
17.4 Fonction électrique	111
17.5 Fonction mécanique	112
17.6 Fonction thermique	112

E

Combustibles

18 • Qualité du combustible	117
19 • Hydrogène	119
19.1 Propriétés	119
19.2 Production	119
19.3 Purification de l'hydrogène	131
19.4 Alimentation des piles à combustible en hydrogène	142
19.5 Infrastructure de transport, stockage et distribution	143
19.6 Sécurité	162
20 • Méthanol	163
20.1 Propriétés	163
20.2 Production	163
20.3 Qualité du méthanol	165
20.4 Transport	165
20.5 Distribution	165
20.6 Utilisation	165
20.7 Sécurité	166
21 • Autres combustibles	167
21.1 Éthanol	167
21.2 Ammoniac	169
21.3 Hydrazine	171
22 • Comparaison des combustibles	173
22.1 Résumé des étapes de production	173
22.2 Quel combustible pour quelle pile ?	174
22.3 Contenu énergétique	174
22.4 Volumes de stockage nécessaires	176
22.5 Bilan énergétique de la production de combustible	177
23 • Conclusion : quel combustible ?	181
23.1 Les défis	181
23.2 Quel hydrogène ?	181
23.3 La « société hydrogène » ?	182

F

Système

24 • Balance of plant (BoP)	185
24.1 Configuration du stack	185
24.2 Gestion du combustible	186
24.3 Gestion de l'oxygène (ou de l'air)	188
24.4 Gestion de l'électrolyte	189
24.5 Gestion des sous-produits	189
24.6 Gestion thermique	190
24.7 Gestion électrique	192
24.8 Gestion centrale	192
24.9 Concevoir un système simple	193
24.10 Exemple de système complet : auxiliaire de puissance (APU, auxiliary power unit)	195
24.11 Conclusion	196

G

Modélisation, simulation et test

25 • Approche de la modélisation	199
26 • Définition d'un modèle	201
27 • Exemples	203
27.1 Modèle unidimensionnel	203
27.2 Modèle bidimensionnel	204
27.3 Modèle tridimensionnel	205
27.4 Exemples de modélisation	206
27.5 Modélisation et simulation de systèmes complexes	207
27.6 Tests et résultats expérimentaux	208
27.7 Conclusion	208

H

Législation et sécurité

28 • Législation	211
28.1 Organismes élaborant les normes	211
28.2 Normes applicables aux piles à combustible	212
28.3 Législation pour applications spécifiques	213
28.4 Organismes certificateurs de systèmes utilisant une pile à combustible	214
29 • Sécurité	215
29.1 Méthodologie	215
29.2 Sécurité d'un système utilisant une pile à combustible	216
29.3 Conclusion	220

I

Applications

30 • Transports	223
30.1 Transports terrestres (propulsion)	223
30.2 Transports maritimes (propulsion)	251
30.3 Transports aériens (propulsion)	260
30.4 Conclusion	263
31 • Alimentation auxiliaire ou de secours	265
31.1 APU pour véhicules terrestres	266
31.2 APU maritime	267
31.3 APU pour les transports aériens	269
31.4 Alimentation pour stations de télécommunication	271
32 • Applications stationnaires ou transportables	273
32.1 Cogénération pour habitat individuel, petit collectif ou tertiaire	273
32.2 Systèmes transportables de moyenne puissance	280
32.3 Systèmes stationnaires de forte puissance	282
32.4 Centrales électriques	286

32.5 Conclusion	286
32.6 Production décentralisée et stockage d'électricité	288
33 • Applications pédagogiques ou pour formation	293
33.1 Applications ludiques ou d'initiation	293
33.2 Bancs d'évaluation	295
33.3 À qui s'adressent ces équipements ?	297
34 • Applications portables ou ultraportables	299
34.1 Applications portables	299
34.2 Applications ultraportables	303
34.3 Téléphones portables et piles à combustible	304
34.4 Micropiles à combustible	308
34.5 Conclusion	308
35 • Applications militaires	311
35.1 Transports	311
35.2 Alimentations portables	311
35.3 Applications stationnaires ou transportables	312
35.4 Surveillance	312
35.5 Des développements fortement subventionnés	312
Perspectives	313

Annexes

A • Unités	317
B • Programmes et acteurs	319
C • Sites et salons	323
D • Lexique et abréviations	325
Bibliographie	329
Index	331

Mobilité, communication, autonomie : ce sont trois concepts mis en avant comme critères de nos sociétés. Ils sont mis en œuvre au travers de développements technologiques exigeant une source d'énergie de plus en plus performante en termes de puissance, associée à un encombrement minimal et des émissions les plus faibles possible. Cela suppose donc la maîtrise de ces sources d'énergie pour permettre d'y répondre.

Comment concilier les demandes énergétiques croissantes dans les secteurs des transports, de la communication, de l'habitat ou de l'industrie avec un développement durable ou une réduction des pollutions ? Comment résoudre ce qui se rapproche de la quadrature du cercle ? Car l'on veut atteindre des autonomies de plus en plus importantes avec des sources d'énergie de plus en plus légères et de moins en moins polluantes.

Peut-on imaginer comme Jules Verne le fait dire au capitaine Némoto dans *L'île mystérieuse* (1874) une civilisation de l'électricité ? Une civilisation où l'électricité serait pratiquement la seule énergie utilisée ?

L'île mystérieuse – l'abandonné

« Et qu'est-ce qu'on brûlera à la place du charbon ?

– L'eau, répondit Cyrus Smith [...]

– Oui, mais l'eau décomposée en ses éléments constitutifs, répondit Cyrus Smith, et décomposée sans doute, par l'électricité... l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène... fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable. »

Oui, cela serait envisageable. Mais cette électricité ne viendrait ni des centrales thermiques (pollution, sources d'énergie non renouvelables) ni du nucléaire (déchets à gérer sur le très long terme) ni de l'hydraulique (ressources limitées), mais pourrait venir de l'élément le plus répandu dans l'univers : l'hydrogène.

Comment à partir de cet hydrogène produire une électricité propre et abondante ? Par l'utilisation dans la pile à combustible ! À ce jour, c'est le convertisseur d'énergie le plus propre (à condition bien sûr que l'hydrogène utilisé soit issu d'énergies renouvelables), d'un rendement élevé, flexible et modulable en termes de puissance fournie.

Les domaines d'application pourraient être très variés et couvrir de nombreux secteurs de la vie quotidienne : téléphonie, instrumentation et informatique portable, fourniture de chaleur et d'électricité pour l'habitat individuel ou

collectif, centrales électriques, énergie pour propulsion allant des véhicules légers aux navires en passant par les deux-roues, etc.

Cette technologie doit cependant franchir de nombreux obstacles jalonnant son parcours, obstacles aussi bien d'ordre technologique ou industriel que relevant de changement de mentalités (passer de la civilisation du pétrole à celle de l'électricité).

INTRODUCTION

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie utilisant une technologie et un principe très différents des convertisseurs conventionnels (accumulateurs, moteurs thermiques, etc.).

Une introduction historique (partie A) permet de situer dans le temps les développements, les différentes approches ainsi que les difficultés d'application de cette technologie.

Les principes de base ainsi que les caractéristiques des piles à combustible font l'objet de la partie B. Les différents aspects chimiques et électriques sont abordés pour permettre une meilleure compréhension du fonctionnement.

Les différents types de piles à combustible sont abordés dans la partie C, avec pour chaque type, les spécificités propres.

Les cellules de base sont assemblées en modules élémentaires dont les caractéristiques et contraintes sont traitées dans la partie D.

Les combustibles utilisables qui sont la clef de l'avenir des piles à combustible sont passés en revue dans la partie E. Si l'hydrogène est le combustible idéal par excellence, les nombreux obstacles techniques ou économiques à résoudre avant sa généralisation ne doivent pas occulter les autres combustibles tels que le méthanol, par exemple. Il faut cependant noter que ces deux combustibles sont actuellement encore produits principalement à partir de ressources non renouvelables (gaz naturel).

Les piles à combustible constituent le cœur d'un système avec de nombreux équipements annexes nécessaires au bon fonctionnement en termes de rendement ou de puissance. Ces composants sont décrits dans la partie F.

Il est important de connaître le fonctionnement théorique de la pile à combustible et des différents éléments, même si l'on ne peut accéder à des mesures physiques réelles. La modélisation, expliquée dans la partie G, le permet.

Étant de nouveaux systèmes, les piles à combustible doivent répondre non seulement aux normes et législations existantes en termes de sécurité et de certification, mais elles sont aussi l'objet de nouvelles législations dont les contours commencent à être tracés. Cet aspect réglementaire fait l'objet de la partie H.

Puis les différentes applications sont abordées en partie I. Tous les domaines où les piles à combustible sont ou pourront être utilisées sont couverts avec les points forts que sont la cogénération pour l'habitat, le tertiaire ou l'industrie, ainsi que certaines applications mobiles.