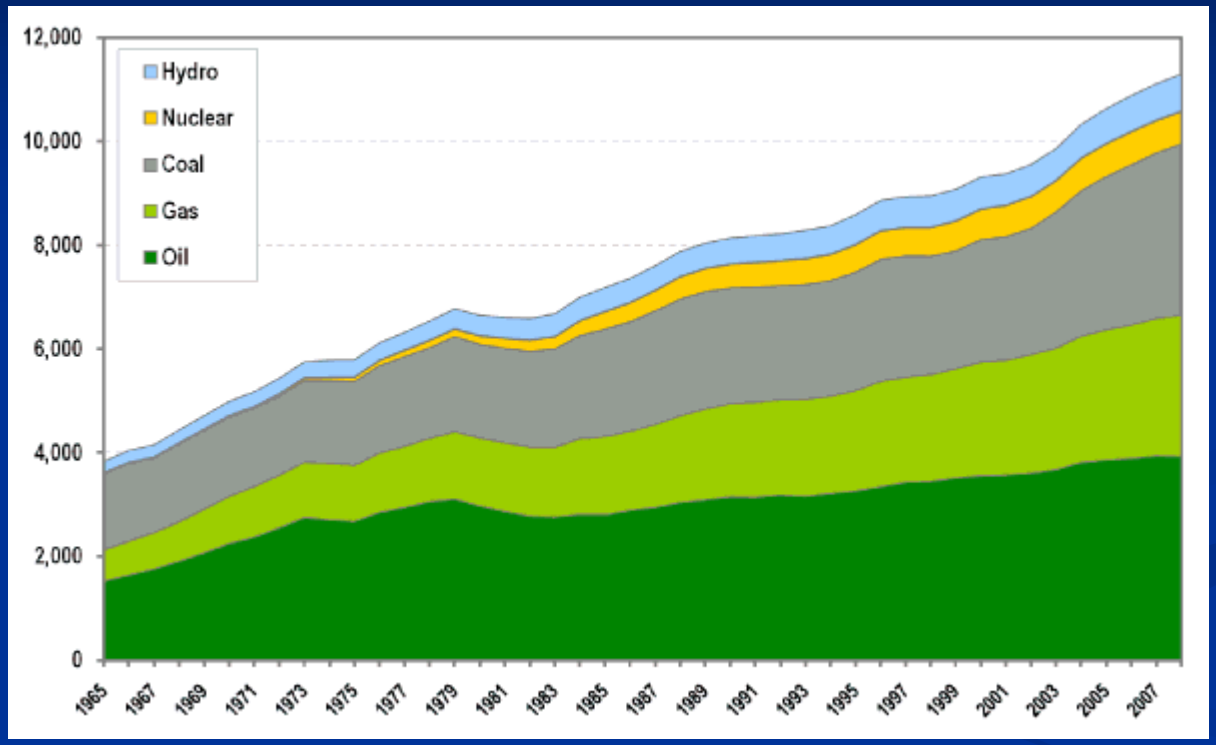
Piles à combustible

Nathalie Job

Université de Liège
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Chimie Appliquée

Consommation de l'énergie

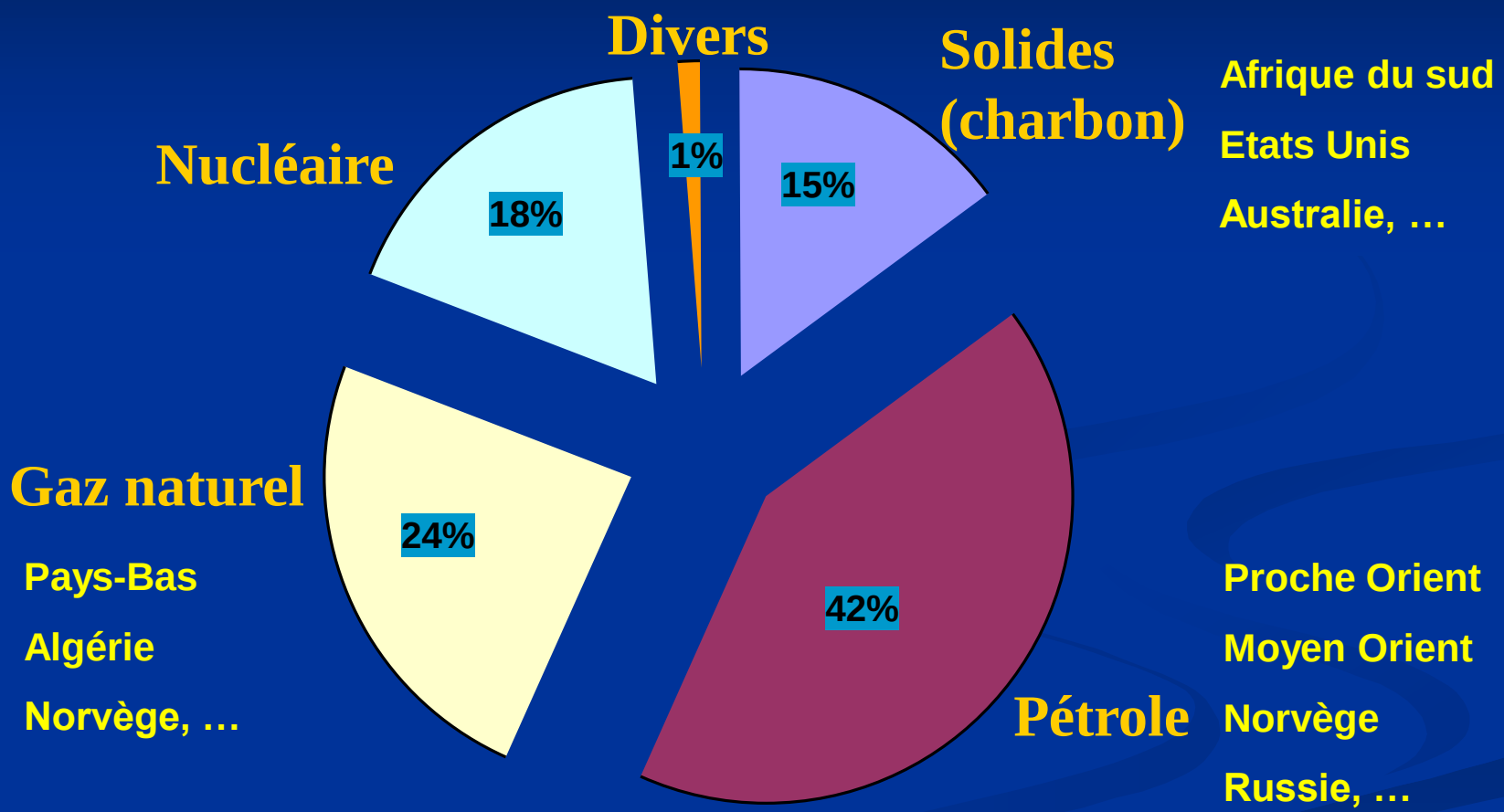


1 TEP = 42 GJ

Consommation annuelle en kg pétrole/personne:

Monde	USA	Chine	Inde	Belgique
	7800	1100 ↑↑	510 ↑↑	5700

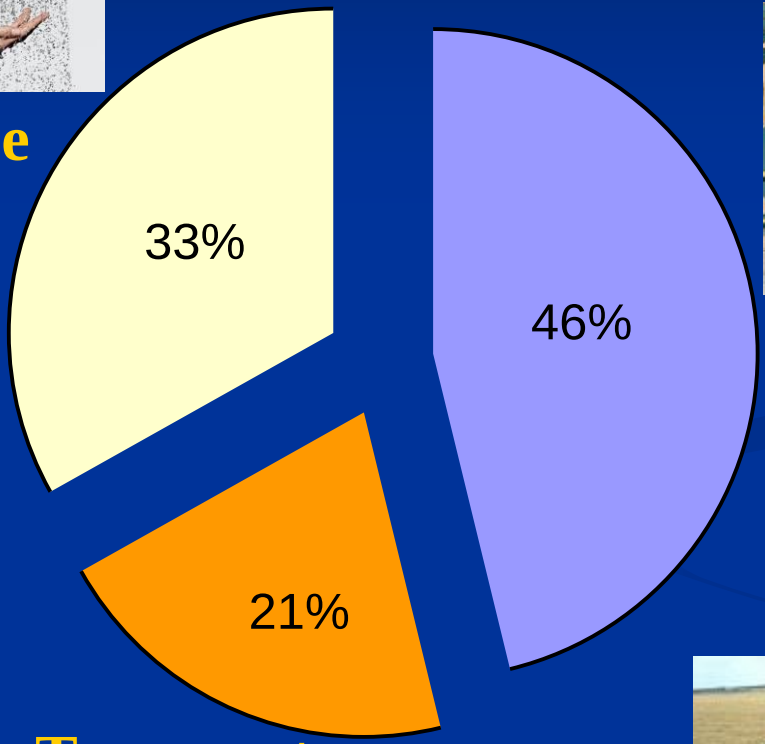
Origine de l'énergie belge



Nous devons acheter presque tout à l'étranger

Utilisation de l'énergie en Wallonie

Domestique



Industrie

Transport

Energie : développement durable

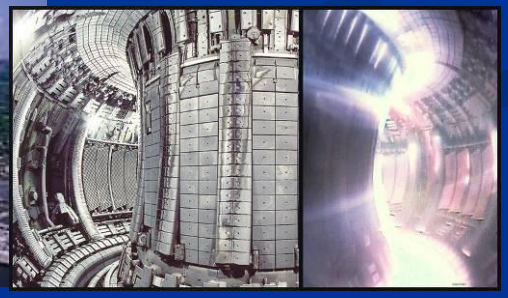
- Réduire la consommation
  - ✓ limiter les besoins
  - ✓ réduire les pertes

- Optimiser les procédés existants
  - ✓ combiner plusieurs usages (intégration)
  - ✓ nouvelles technologies

- Changement de sources d'énergie
  - ✓ Énergies renouvelables

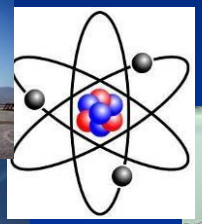
Energie : développement durable

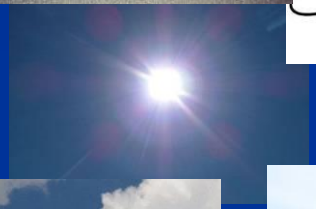
- Combustibles alternatifs
  - biomasse
  - déchets *(incinération, récupération gaz de décharge)*
- Energie solaire
  - conversion photovoltaïque
  - chauffage solaire
  - énergie éolienne
  - hydro électricité
- Nucléaire
  - un renouveau ?



Energie : développement durable

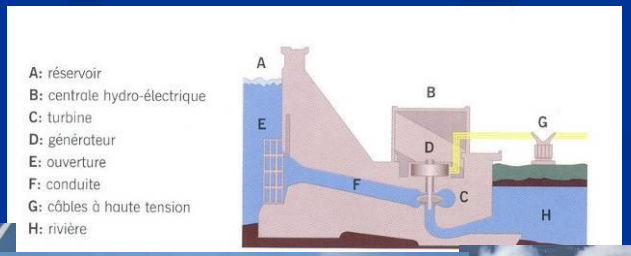
Energie brute





Stockage
et restitution

Transformation

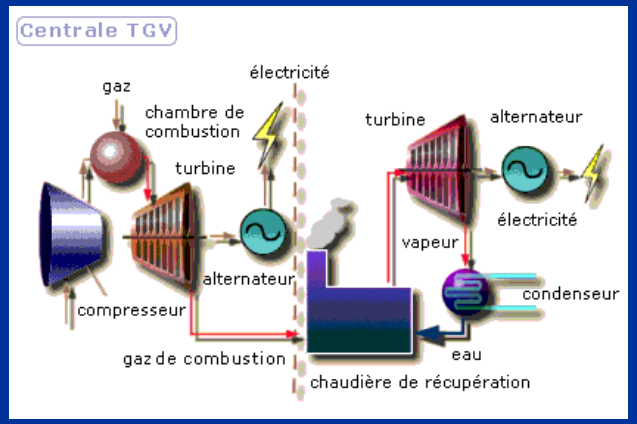


Utilisation

Restitution de l'énergie : rendements

- Machine à vapeur (1850) : 3%

- Turbine à gaz (1945) : 10%



- Moteur à essence (1950) : 20%
- Centrale classique (1960) : 41%
- Centrale TGV (1990) : 51%
- Pile à combustible (2000) : 50%
- Pile oxyde solide + turbine (2005) >75%

Restitution de l'énergie : rendements

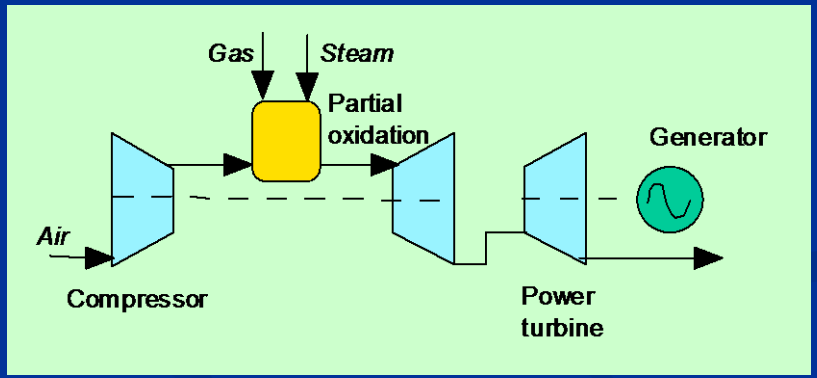
Comment transformer en électricité
l 'énergie disponible dans un corps chimique ?

Voie classique :

→ Combustion

→ Moteur thermique

→ Alternateur



Rendement limité: $W = \Delta H\ \eta$

Principe de Carnot : $\eta_{max} = 1\text{-}To/T$

Restitution de l'énergie : rendements

Comment transformer en électricité
l 'énergie disponible dans un corps chimique ?

Voie électrochimique :

→ Transformation directe de l'énergie chimique en travail électrique

$$\text{Rendement théorique} = \frac{\text{Quantité d'énergie théoriquement récupérable}}{\text{Quantité d'énergie mise en jeu pendant la transformation}}$$

= variation d 'enthalpie libre ΔG/ variation d 'enthalpie ΔH

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

Pile H_2/O_2 : $H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g)$

$\Delta G = -229$ kJ/kmol$_{H2}$ $\Delta H = -242$ kJ/kmol$_{H2}$

→ η_{max} = 95 %

Restitution de l'énergie : rendements

Comment transformer en électricité
l 'énergie disponible dans un corps chimique ?

Travail de la pile = variation d 'enthalpie libre

$W_{max} = -\Delta G$

$W_{utile} = n\ F\ (E_{anode}-E_{cathode})$ $\qquad F = 96500\ C$

→ **Tension maximale** : $(E_{anode}-E_{cathode})_{max} = -\Delta G/\ (n\ F)$

Exemple : $H_2+1/2\ O_2$ → H_2O (g)

$\Delta G = -229\ kJ/kmol_{H2}$

$E_{max} = 1{,}17\ V$

relativement faible → **« pile » de cellules**

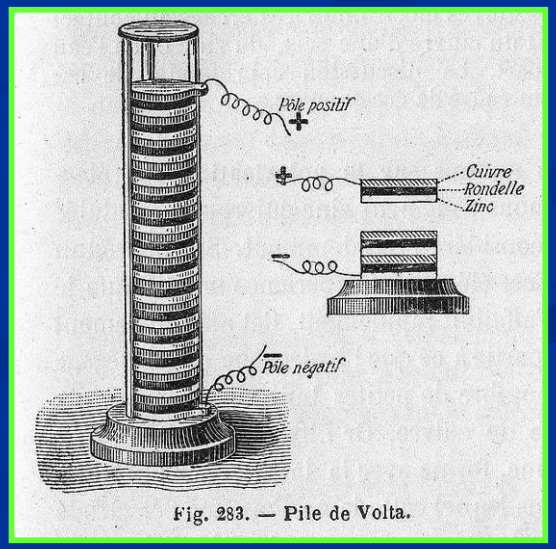


Fig. 283. — Pile de Volta.

Réactions d'oxydo-réduction

Oxydation = perte d'électron

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

Réduction = gain d'électron

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Réducteur = réactif capable de céder des électrons

Zn

Oxydant = réactif capable d'accepter des électrons

Cu^{2+}

Processus inversible:

oxydant → réducteur conjugué

réducteur → oxydant conjugué

Couple rédox : Cu^{2+}/Cu

Zn^{2+}/Zn

Réactions d'oxydo-réduction

Couple rédox : a OX + n e^- ⇆ b RED

forme oxydée = oxydant

forme réduite = réducteur

Oxydant/réducteur fort ou faible selon la tendance à capter/donner les e^-

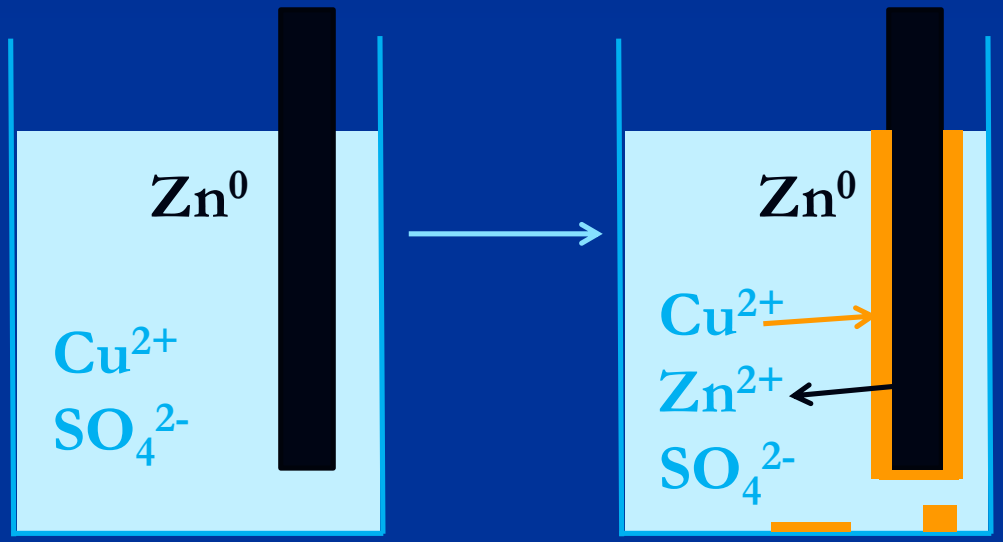
Réaction d'oxydo-réduction :

$$a\ OX_2 + b\ RED_1 \leftrightarrows c\ RED_2 + d\ OX_2$$

Cellules électrochimiques

Transfert d'électrons entre deux couples rédox :

$Cu^{2+} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$



- aucun moyen d'agir sur le transfert d'électrons
- énergie chimique intégralement transformée en chaleur

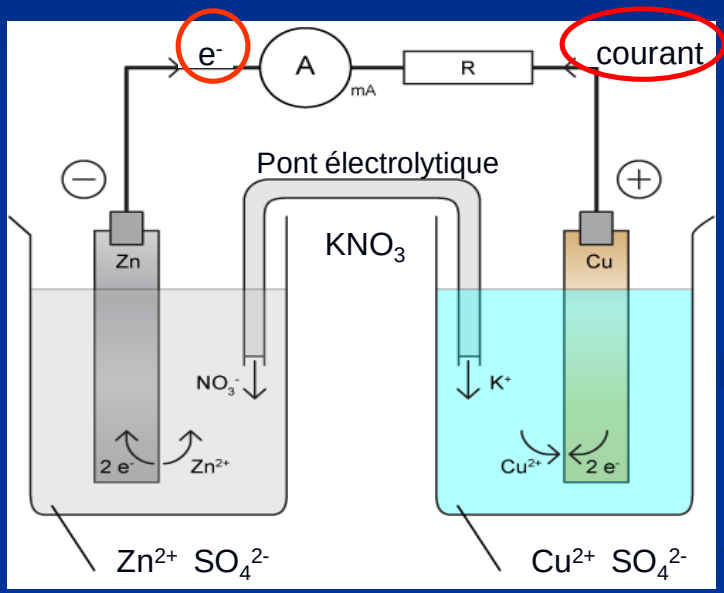
Séparer les réactions d'oxydation et de réduction

Récupération de travail électrique

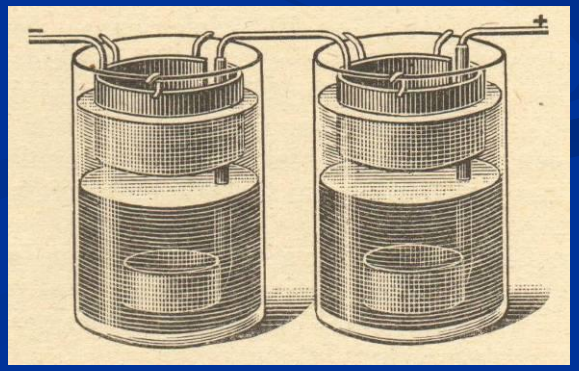
Cellules électrochimiques

Transfert d'électrons entre deux couples rédox :

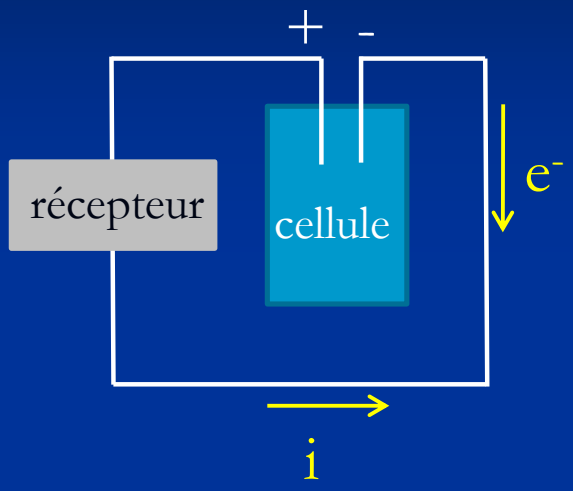
$Cu^{2+} + Zn^{0} \rightarrow Cu^{0} + Zn^{2+}$ Pile de Daniell (à électrodes actives)



(1836)



Générateurs primaires



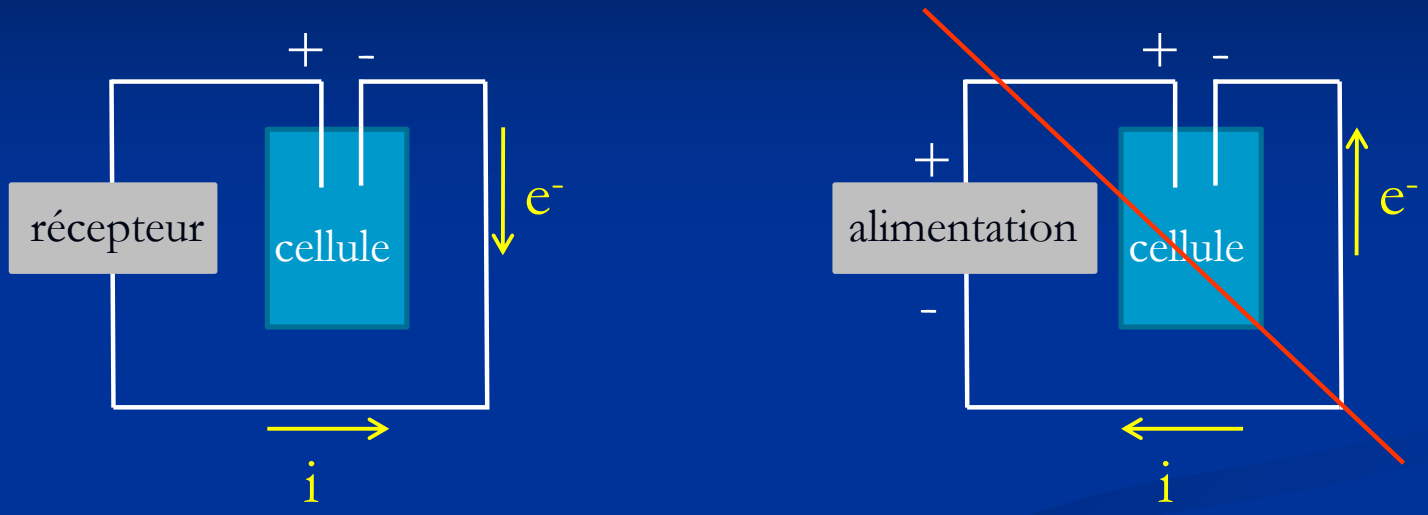
$$\Delta\varepsilon = \varepsilon^{+} - \varepsilon^{-} = \Delta\varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[OX_2]^a[RED_1]^b}{[RED_2]^c[OX_1]^d}\right)$$

$a\ OX_2 + b\ RED_1 \rightarrow c\ RED_2 + d\ OX_2$

Générateur électrochimique:

Récupération de l'énergie chimique sous forme de **travail électrique**

Générateurs primaires

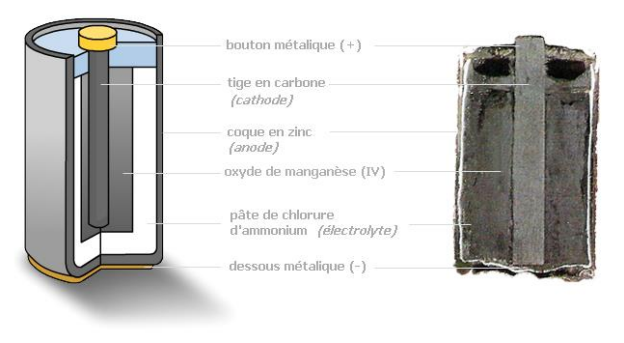


$a\ OX_2 + b\ RED_1 \rightarrow c\ RED_2 + d\ OX_2$

Pile/batterie primaire : système fermé non-rechargeable

- réaction non inversible
- cyclage peu rentable
- dégradation des matériaux

Générateurs primaires



Pile Leclanché (pile saline ou « sèche »)
$\Delta\varepsilon$ = 1.5 V - 20-30h

$2\ MnO_2 + Zn + 2\ NH_4Cl \rightarrow 2\ MnO(OH) + [ZnCl_2(NH_3)_2]$

Pile alcaline:
anode= poudre de zinc; cathode = MnO_2
$\Delta\varepsilon$ = 1.5 V - 50-60h

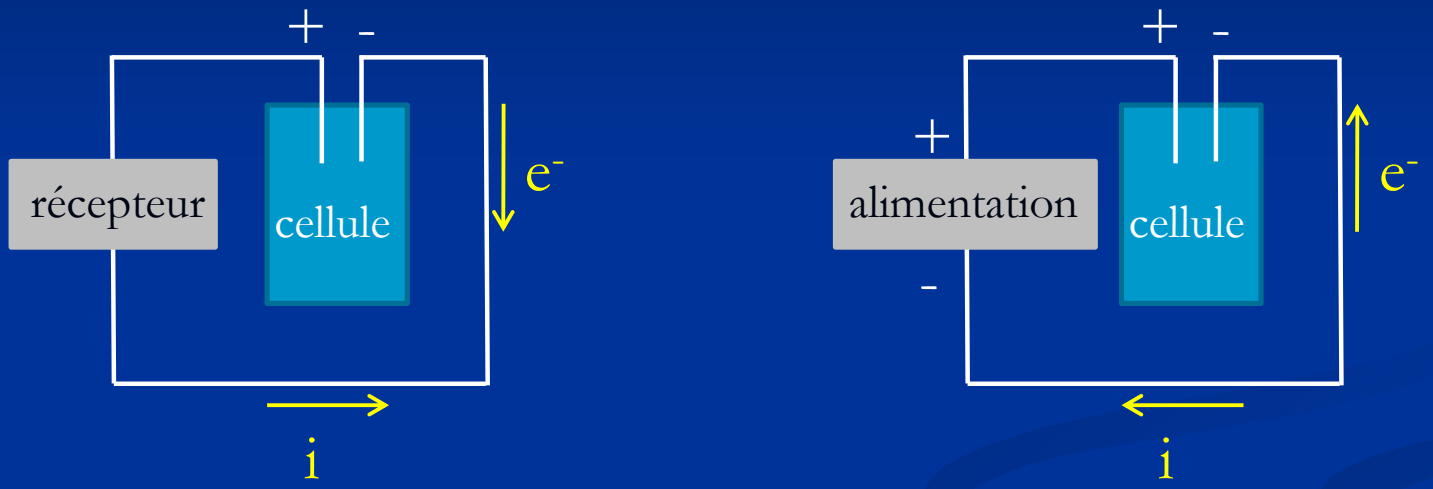
$Zn\ (s) + 2MnO_2\ (s) \rightarrow ZnO\ (s) + Mn_2O_3\ (s)$

Pile au lithium: Li-MnO_2 ou Li-$SOCl_2$
- anode = Li ou composé de Li
- cathode = MnO_2 ou $SOCl_2$
- électrolyte variable

$\Delta\varepsilon$ = 1.5 V à 3.7 V - longue durée de vie; faibles courants

$2\ SOCl_2 + 4\ Li\ (s) \rightarrow 4\ Li^+ + 4\ Cl^- + SO_2\ (g) + S$

Générateurs secondaires



$$a\ OX_2 + b\ RED_1 \leftrightarrows c\ RED_2 + d\ OX_2$$

Pile/batterie secondaire : système fermé rechargeable

- réaction inversible
- cyclage rentable
- dégradation acceptable des matériaux

Générateurs secondaires

Batterie au plomb:

$Pb(s) + HSO_4^-(aq) \leftrightarrows PbSO_4(s) + 2e^- + H^+$

$PbO_2(s) + HSO_4^-(aq) + 3\ H^+ + 2e^- \leftrightarrows PbSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$

$\Delta\varepsilon$ = 2.1 V par élément → batteries 6 éléments ~ 12 V

Accumulateur Ni-MH (nickel-hydrure métallique):

$Ni(OH)_2 + M \leftrightarrows NiO(OH) + MH$

$\Delta\varepsilon$ = 1.2 V par élément

Générateurs secondaires

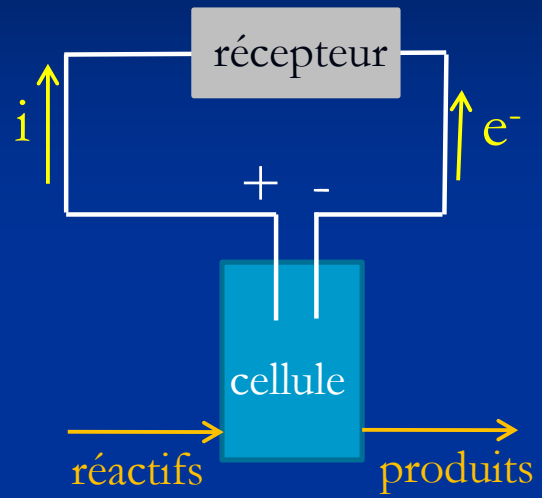
Accumulateur Ni-Zn

$2Ni(OH)_2(s) + Zn(OH)_2(s) \leftrightarrow 2Ni(OH)_3(s) + Zn(s)$

$\Delta\varepsilon = 1.65$ V par élément

Batterie Li-ion

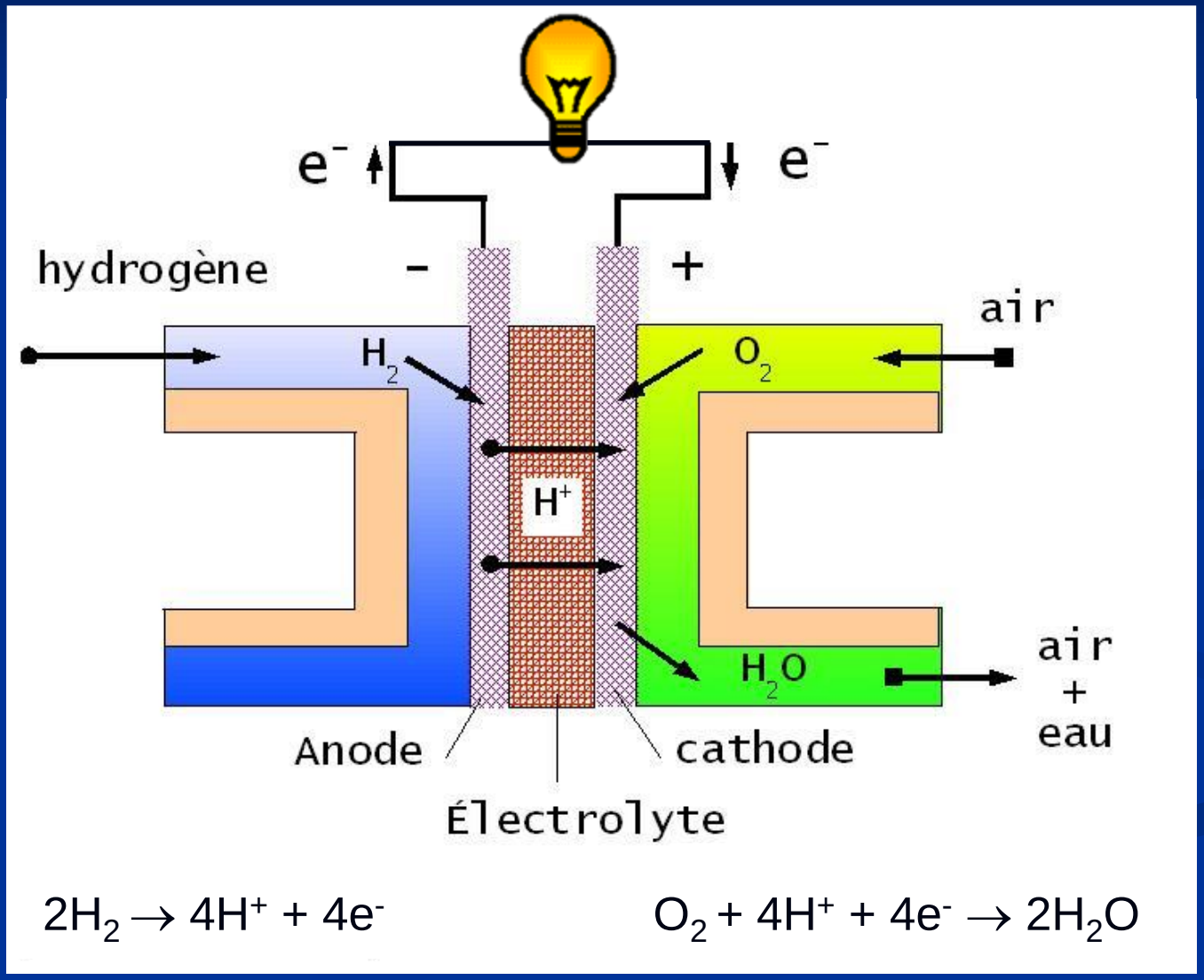
Piles à combustible



$$a\ OX_2 + b\ RED_1 \rightarrow c\ RED_2 + d\ OX_2$$

Pile à combustible: système ouvert

Piles à combustible



$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Piles à combustible

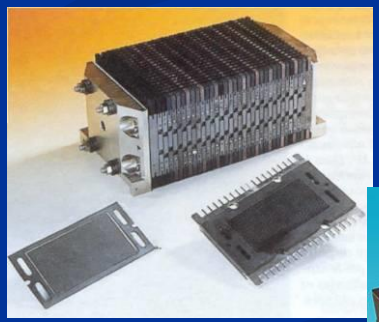
Stockage et restitution de l'énergie

Energie fossile
(gaz naturel, hydrocarbures, charbon)

Electrolyse de l'eau

HYDROGENE

PAC



Electricité
(+ chaleur)

Types de piles à combustible

Ultraportable

Transport

Type de pile

Combustible

H_2, gaz naturel, méthanol

Electrolyte

liquide, solide

Température

basse, moyenne et haute T

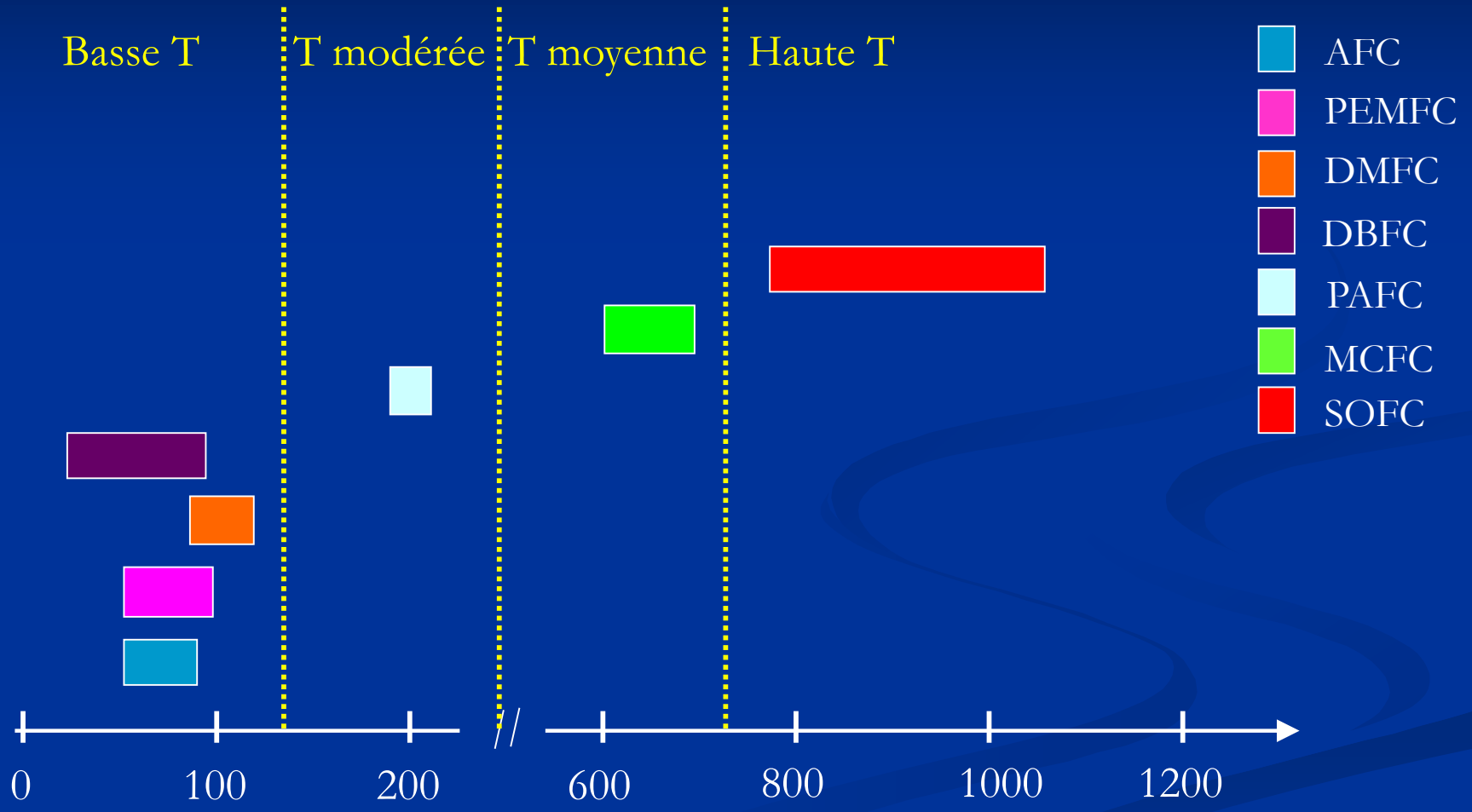
Portable

Stationnaire

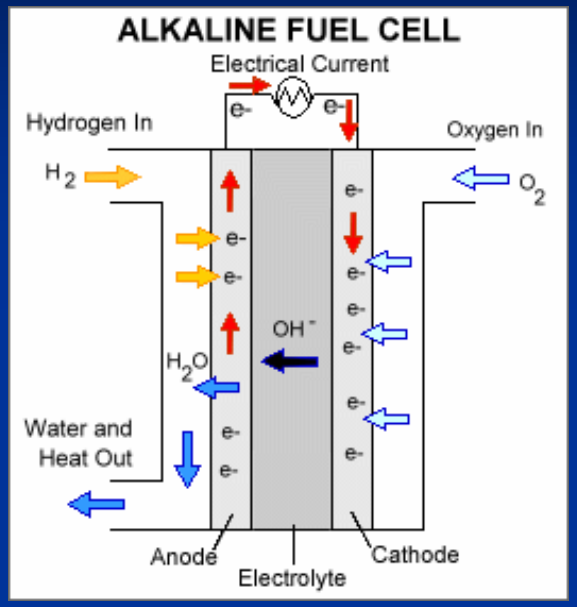
Types de piles à combustible

Description	Électrolyte	Ions	Gaz/liquide à l'anode	Gaz à la cathode	Puissance	T	Rendement électrique	Maturité	Domaine
AFC – Pile à combustible alcaline	Hydroxyde de potassium	OH^-	dihydrogène	dioxygène	10 à 100 kW	60 °C à 90 °C	Stack : 60-70 % Système : 62 %	Commercialisé/ Développement	Portable, transport
PEMFC – Pile à combustible à membrane d'échange de protons	Membrane polymère	H^+	dihydrogène	dioxygène	0,1 à 500 kW	60 °C à 100 °C	Stack : 50-70 % Système : 30–50 %	Commercialisé/ Développement	portable, transport, stationnaire
DMFC – Pile à combustible à méthanol direct	Membrane polymère	H^+	méthanol	dioxygène	mW à 100 kW	90 °C à 120 °C	Stack : 20–30 %	Commercialisé/ Développement	transport, stationnaire
PAFC – Pile à combustible à acide phosphorique	Acide phosphorique	H^+	dihydrogène	dioxygène	jusqu'à 10 MW	environ 200 °C	Stack : 55 % Système : 40 %	Développement	transport, stationnaire
MCFC – Pile à combustible à carbonate fondu	Carbonate de métaux alcalins	CO_3^{2-}	dihydrogène, Méthane, Gaz de synthèse	dioxygène	jusqu'à 100 MW	environ 650 °C	Stack : 55 % Système : 47 %	Développement/ Mise sur le marché	stationnaire
SOFC – Pile à	Céramique	O^{2-}	dihydrogène,	dioxygène	jusqu'à	800 °C à	Stack : 60–	Développement	stationnaire

Types de piles à combustible



AFC: Alkaline Fuel Cell



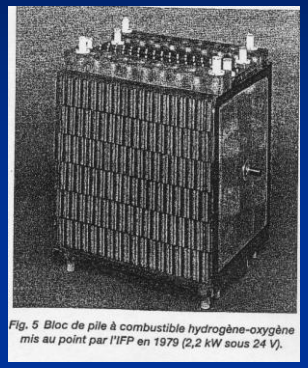
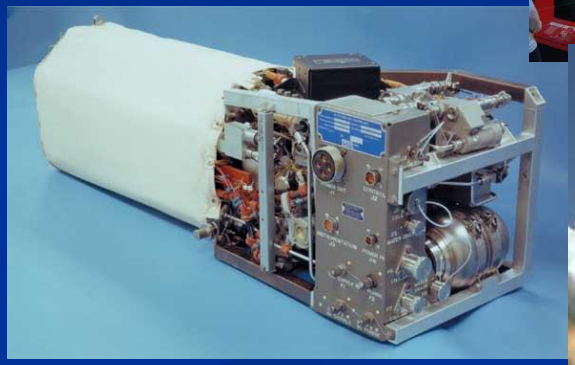


Fig. 5 Bloc de pile à combustible hydrogène-oxygène mis au point par l'IFP en 1979 (2,2 kW sous 24 V).

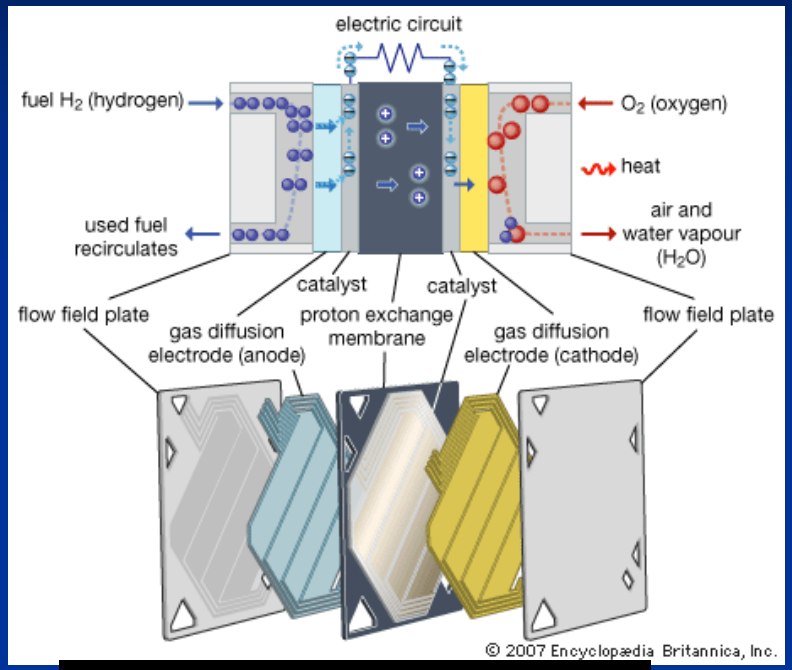


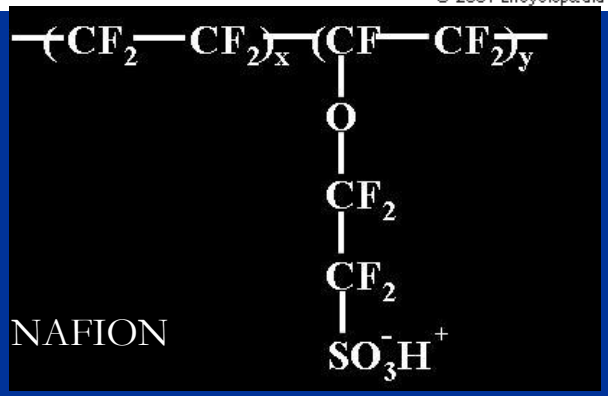
- Electrolyte : solution KOH 30-45%
- T~ 60-90°C à P_{atm} (T plus élevée sous pression)
- Electrodes : - anode Ni ou Pt
  - cathode charbon (+Ag)
- Densité de puissance : 70-100 mW/cm^2
- Portable et transport de 10 à 100 kW

- Ne tolère que quelques ppm $CO+CO_2$ dans H_2 et air
  ! Empoisonnement KOH → K_2CO_3

(Développement en Belgique : ELENCO)

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

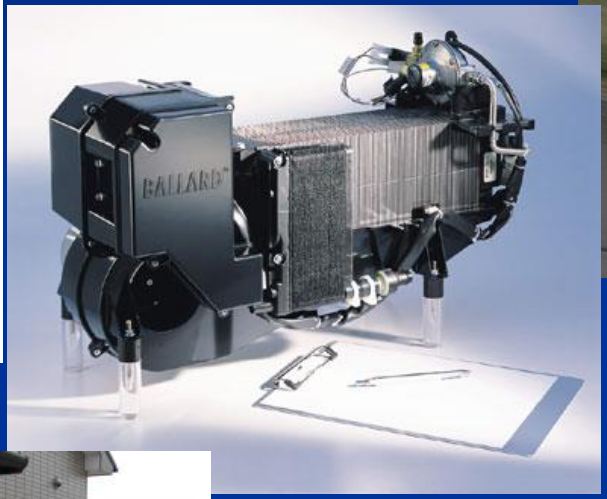




- Electrolyte : membrane acide (pas de réaction avec CO_2 comme KOH)
- Membrane :
  - épaisseur 50-100 µm
    polymère perfluoré+sulfonates
  - hygroscopique, doit rester saturée
- T ~ 80-90°C, P ~ 1-5 bar
- Electrodes: carbone
- Catalyseur anode/cathode: Pt (0.5-2 mg/cm^2)
- Plaques d'interconnection : graphite usiné
- Densité de puissance: 200-400 mW/cm^2
- Prototypes jusqu'à 500 kW (env. 1kW/litre)
- Tolère quelques ppm CO

- Coût élevé (500€/m^2)
- Durée de vie trop courte

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell



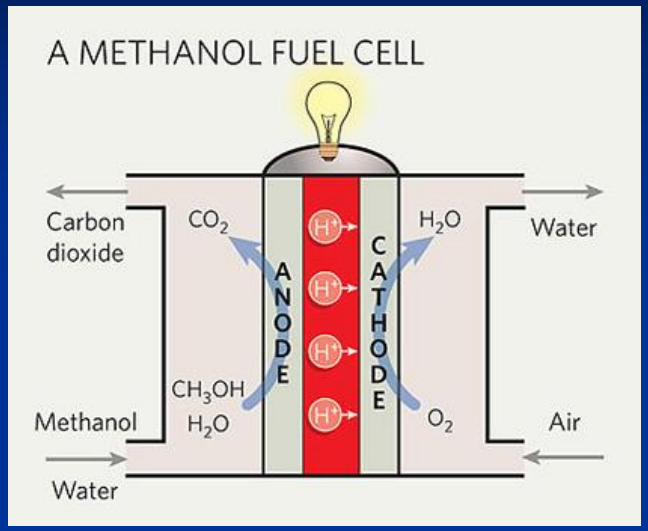
PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Projet Promocell : pile Alstom/Ballard

Installation pilote de cogénération :

250 kW électricité + eau chaude

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

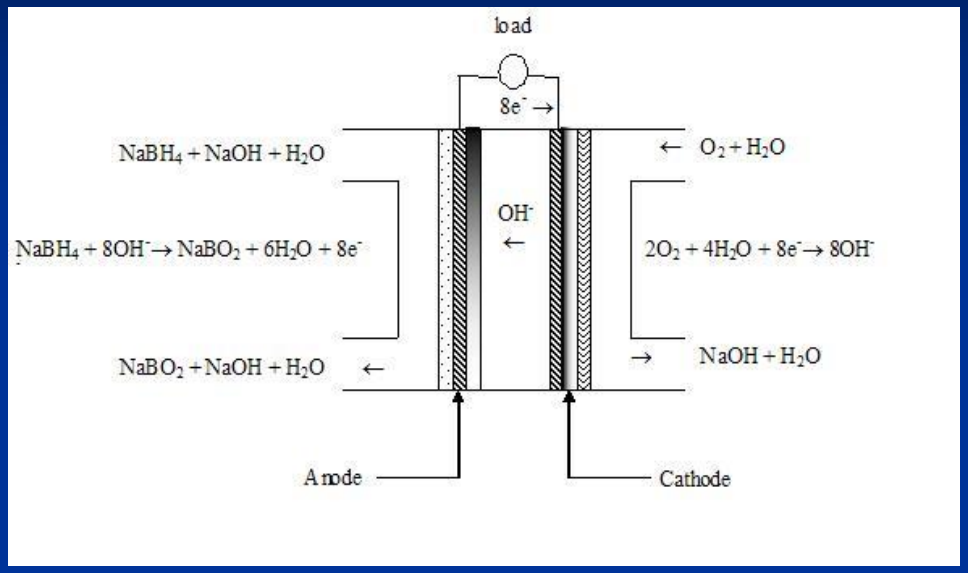


- Anode : alimentation en méthanol (CH_3OH)

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6\ H^+ + 6\ e^-$$

- Cathode : alimentation en comburant (O_2)
- Inconvénient : méthanol moins réactif que H_2
- Avantage : méthanol liquide → facilité de transport par rapport à H_2 (gaz)

DBFC: Direct Borohydride Fuel Cell



- Anode : alimentation en borohydrure BH_4^-

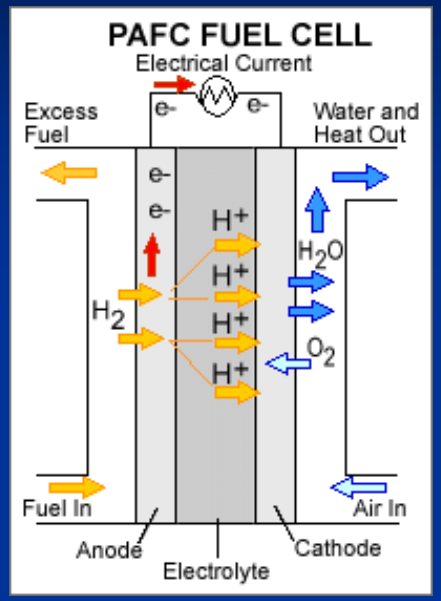
  Cathode: $2\ O_2 + 4\ H_2O + 8\ e^- \rightarrow 8\ OH^-$

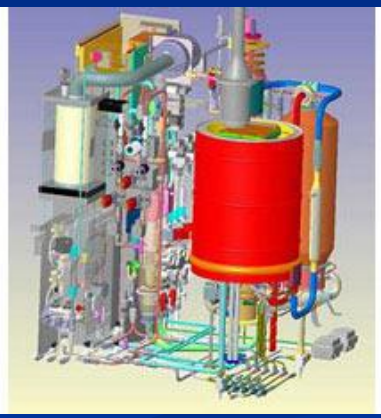
  Anode: $NaBH_4 + 8\ OH^- \rightarrow NaBO_2 + 6\ H_2O + 8e^-$

- Cathode : alimentation en comburant (O_2)
- Avantages : borohydrure en solution liquide

  catalyseurs non nobles (pas de Pt)
- Inconvénient : borohydrure moins réactif que H_2

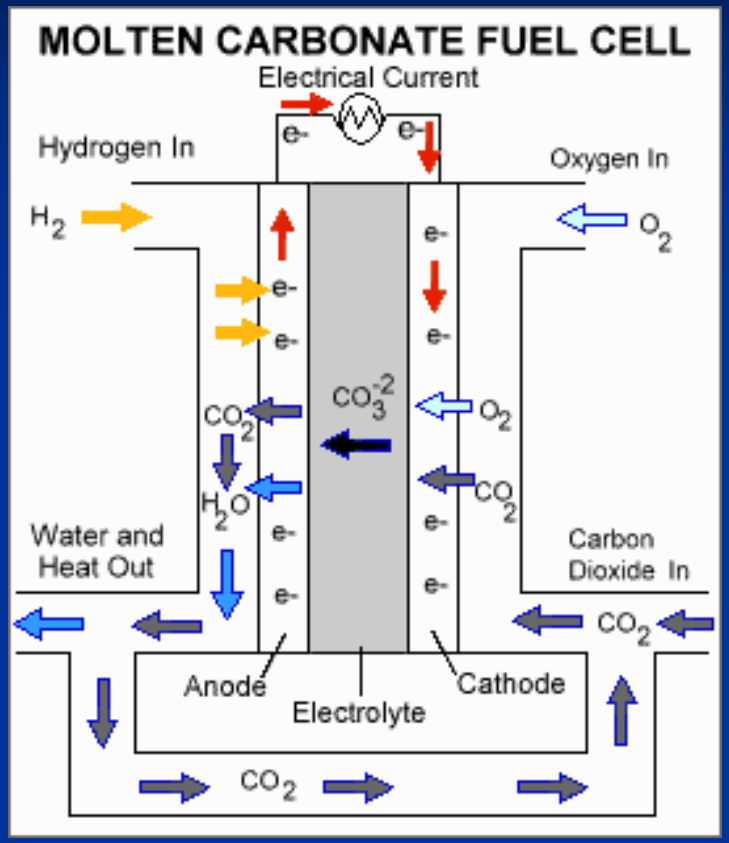
PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell





- Electrolyte : H_3PO_4 100%
- T ~ 150-200°C (récupération de la chaleur)
- Electrodes : papier de carbone enduit de Pt
- Densité de puissance : 100-300 mW/cm^2
- Installations essentiellement stationnaires (jusqu'à 10 MW)
- Tolère 1% CO
- Attention : risque de solidification

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

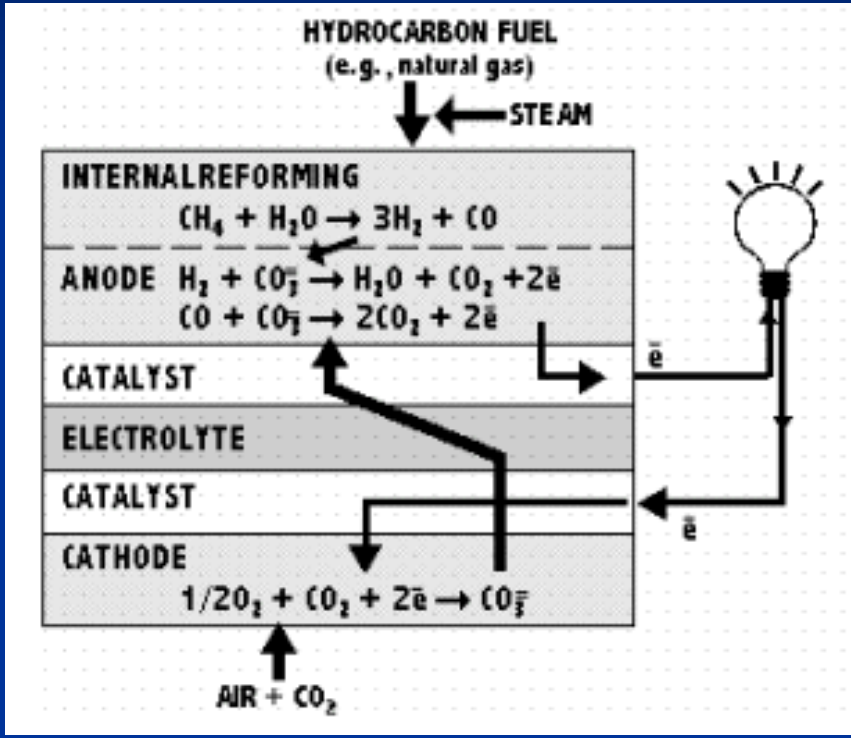


- Piles à carbonates fondus (K_2CO_3, Li_2CO_3) : électrolytes conducteurs de $CO_3^{=}$

  Anode : $H_2 + CO_3^{--} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$

  Cathode : $O_2 + 2\,CO_2 + 2e^- \rightarrow 2\,CO_3^{--}$
- Boucle de recyclage de CO_2
- T ~ 600 à 700°C
- Applications stationnaires de grande puissance (800 kW à 2 MW)

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell



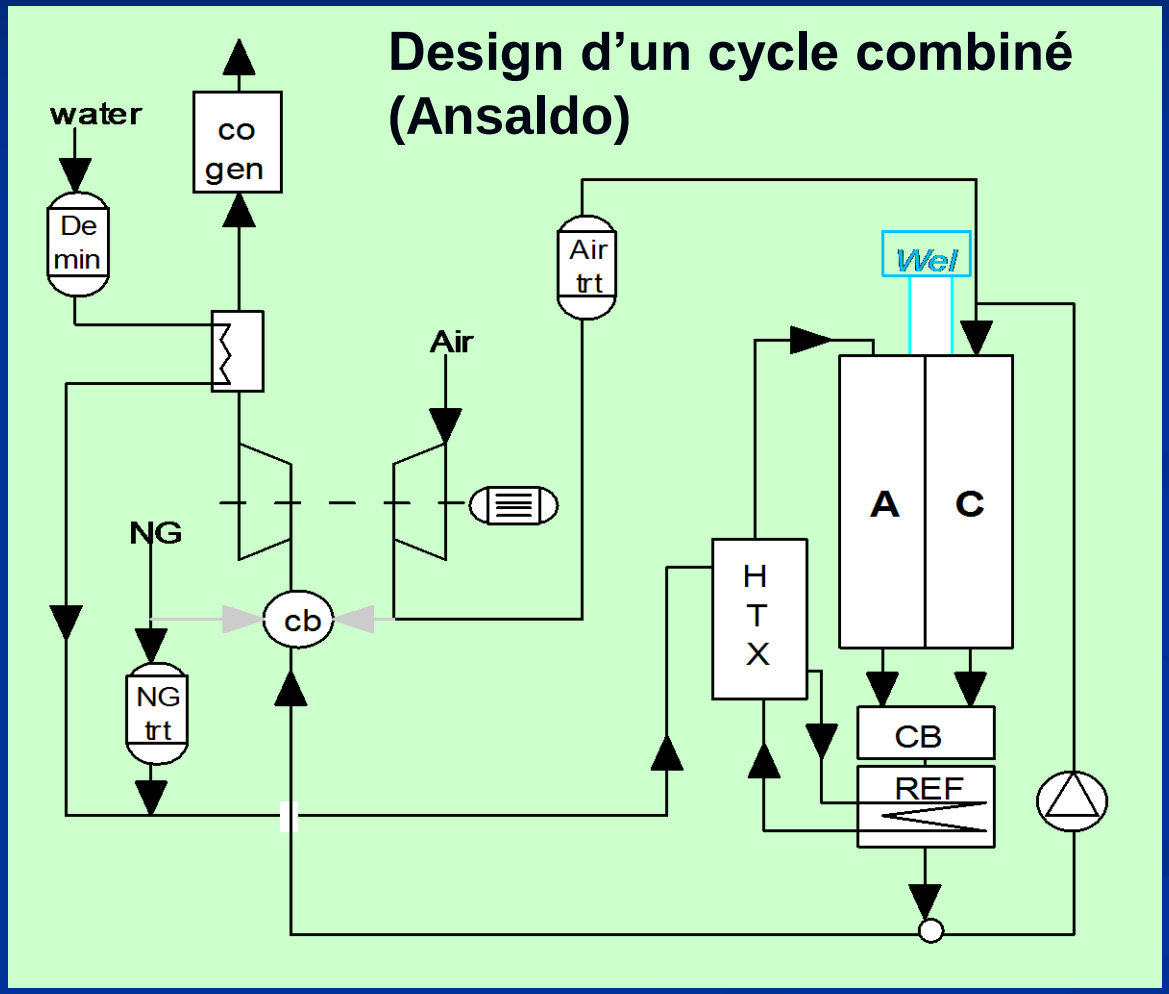
Alimentation en H_2 ou gaz naturel CH_4

Réformage interne possible grâce aux hautes températures

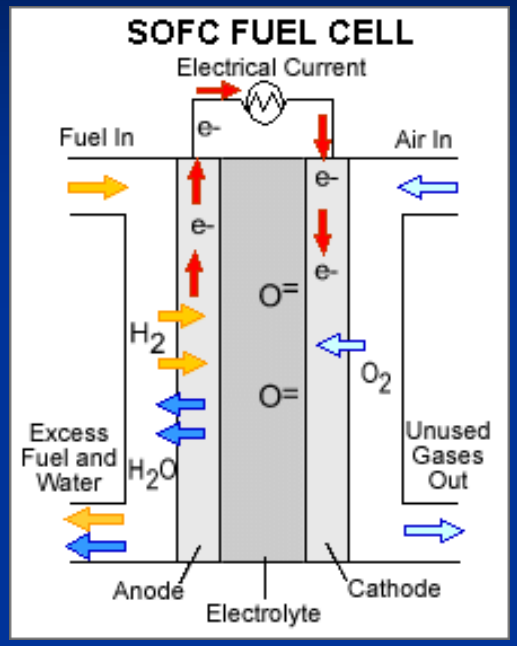
- Electrolyte : carbonate de Li et K dans matrice de $LiAlO_3$, épaisseur 0.4 mm
- Catalyseurs :
  Anode : Ni + Cr
  cathode NiO + Li
- Plaques d ’interconnection : Ni
- Densité de puissance : 100-300 mW/cm^2
- Tolère le CO
- Installations jusqu ’à 2 MW

- Corrosion

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell



SOFC: Solid Oxide Fuel Cell



- Electrolyte : ZrO_2 dopée à l 'yttrium → électrolyte conducteurs de O^{--}
- Alimentation en H_2, gaz naturel CH_4, CO ou autre hydrocarbure

  Anode : $H_2 + O^{--} \rightarrow H_2O + 2e^-$

  Cathode : $1/2\ O_2 + 2e^- \rightarrow O^{--}$
- T ~ 850 à 1000°C
- Applications stationnaires et de transport
- Large gamme de puissance (2,5 kW à 100 MW)

- Corrosion
- Matériaux (fragilité au choc thermique)
- Baisse de la tension avec T

Gestion du combustible

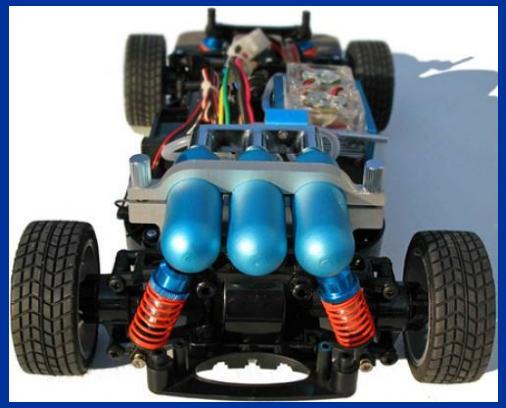
Hydrogène

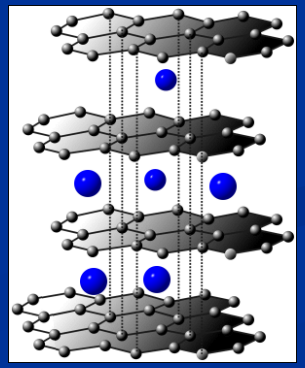
Synthèse

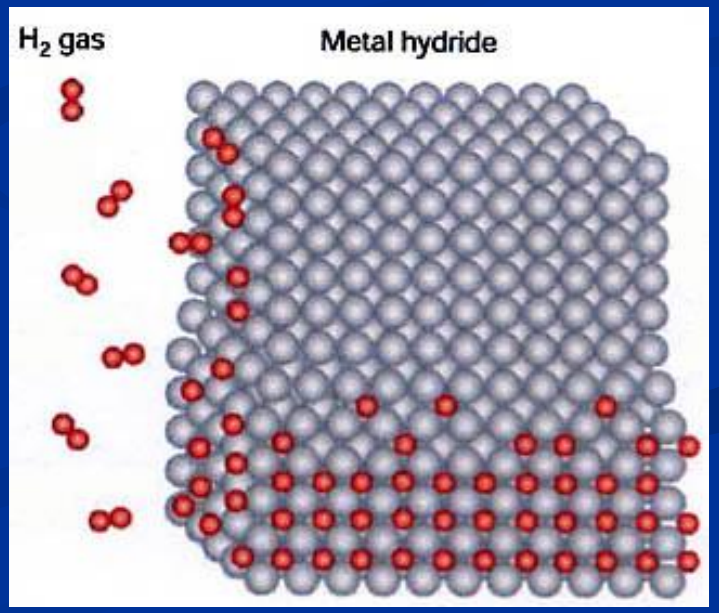
électrolyse	$2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$
réformage du gaz naturel	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$

Stockage

sous pression
par adsorption
dans des hydrures métalliques
dans des borohydrures







Gestion du combustible

Méthanol

Synthèse

à partir de gaz naturel

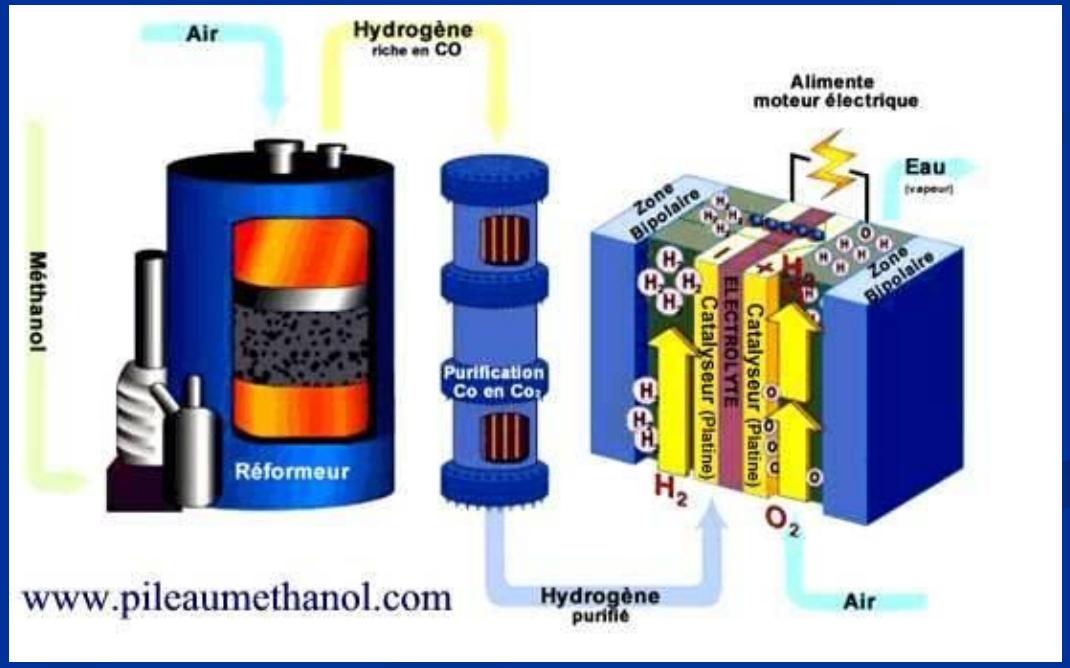
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$

$CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$

Utilisation

réformage → hydrogène

utilisation directe (DMFC)



Gestion du combustible

Gaz naturel

Utilisation

réformage → hydrogène $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$

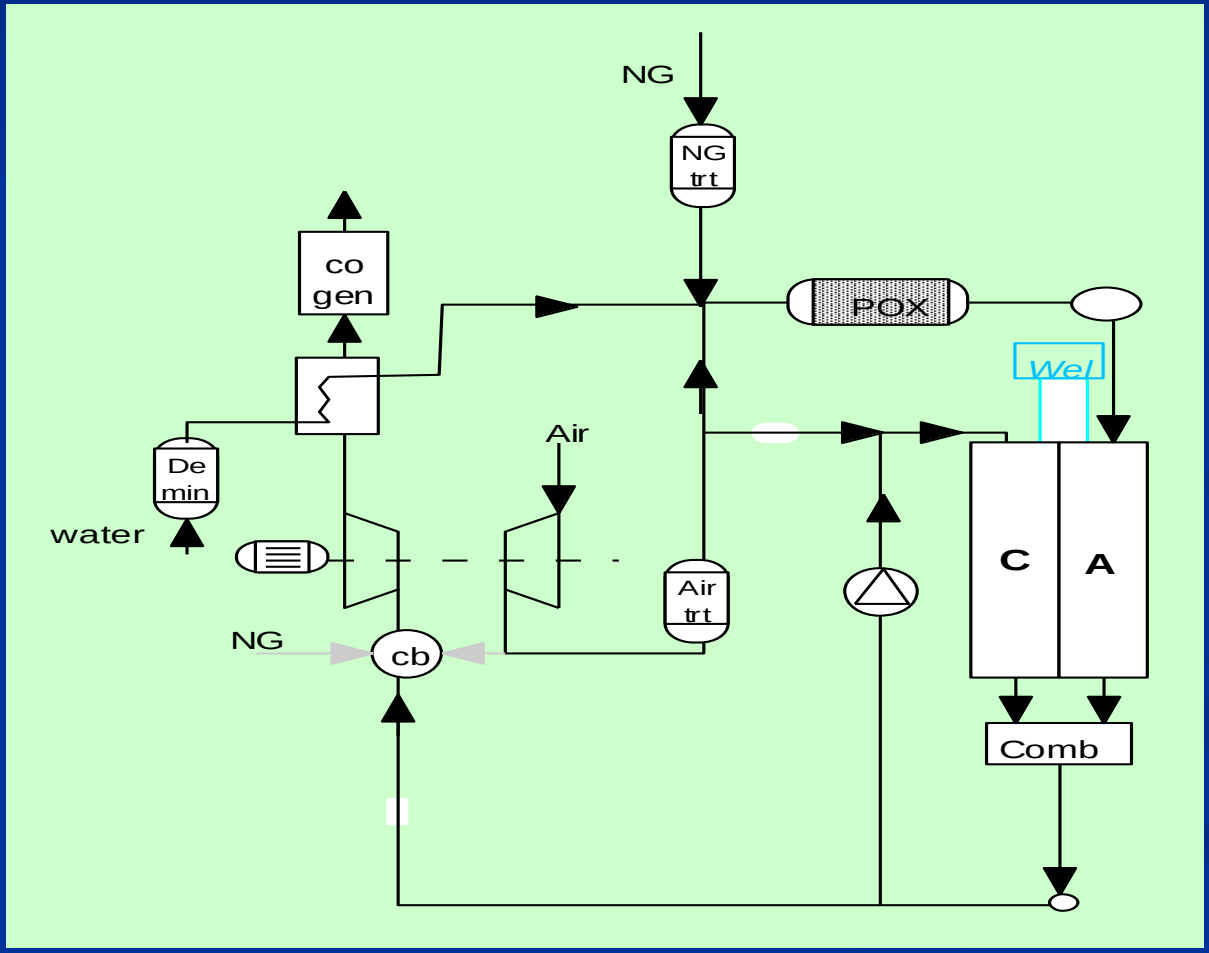
- **élimination de CO et CO_2** (sauf MCFC)
- **désulfuration**

utilisation « directe » avec réformage interne (MCFC, SOFC)

Actuellement, on ne fait que déplacer les émissions !

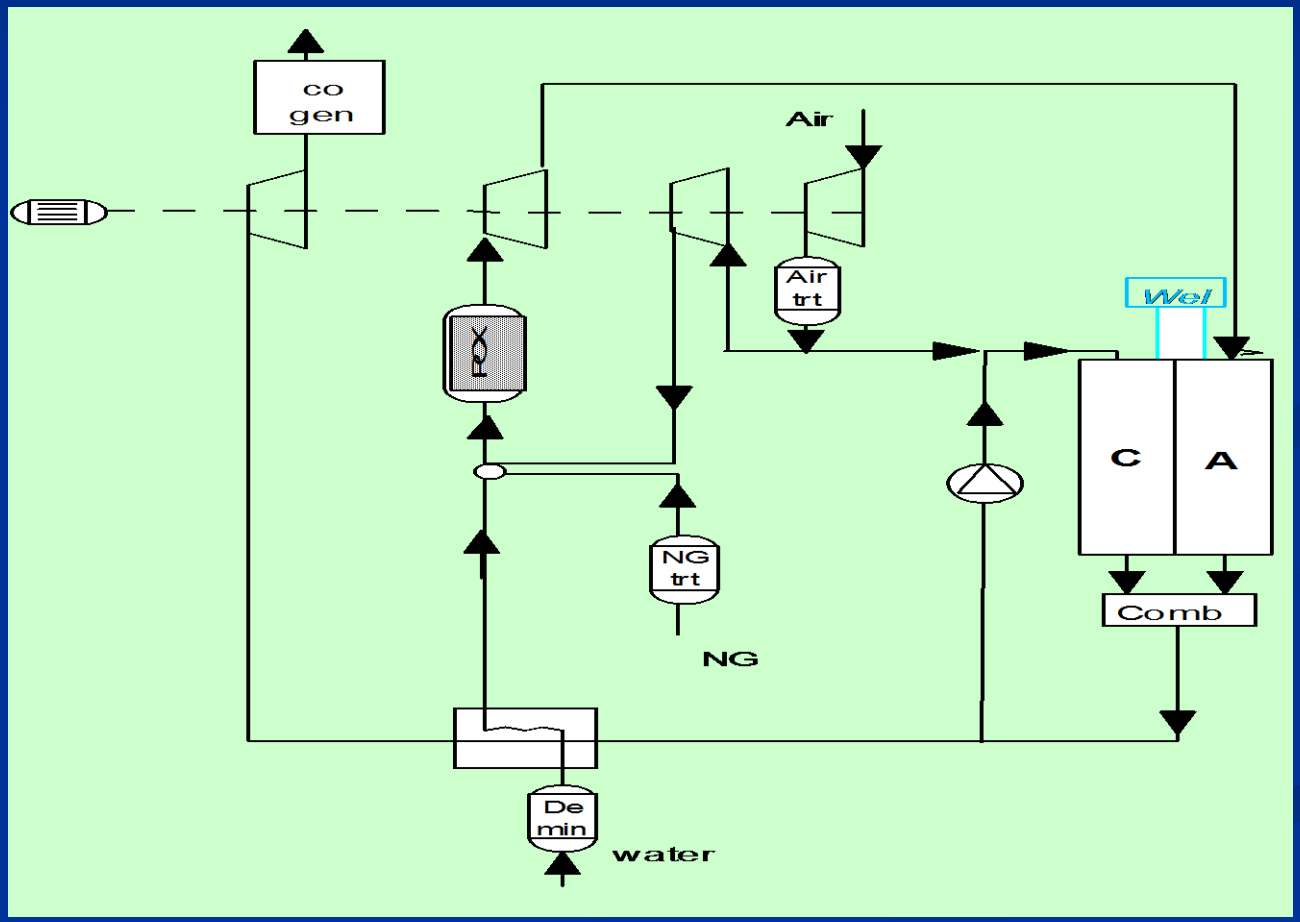
Gestion du combustible

Replacement du reformeur par une oxydation partielle



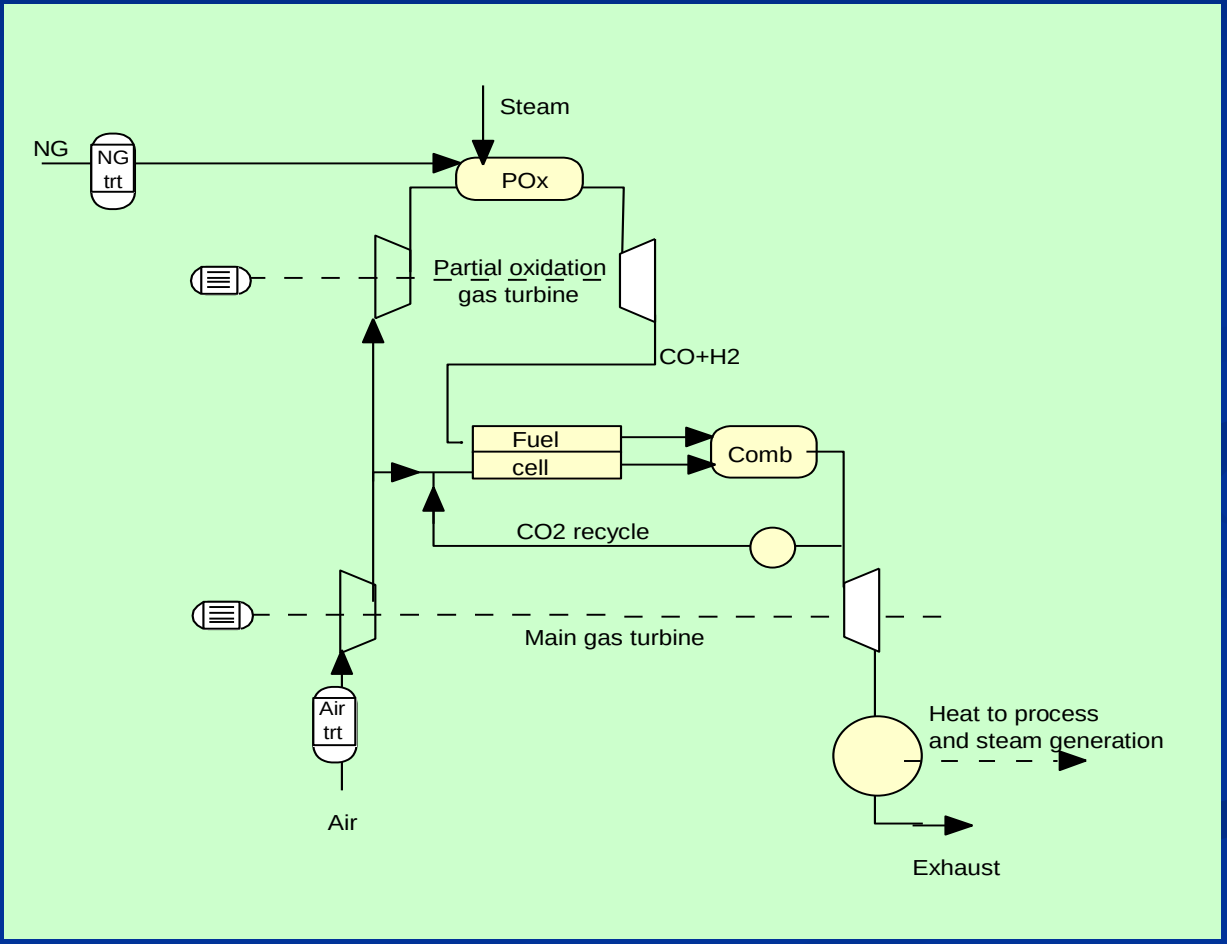
Gestion du combustible

Alternative : topping de la turbine à gaz (TG) par une TG OXIPAR



Gestion du combustible

Couplage d'une pile avec une TG à oxydation partielle



Comparaisons

Piles à combustible

- Rendement 50-60%, améliorable

- Rendement quasi indépendant de la taille de l'installation

- Energie du combustible transformée en électricité ***en une étape***

- Effluents:
  - si H_2 → H_2O
  - si CH_4, émission de CO, d'hydrocarbures imbrûlés et de NOx en quantités réduites
  - inconvénient actuel : H_2 produit à partir d'énergie fossile !

- Silencieuses

Moteurs thermiques

- Rendement 20-25 % (automobiles)

- Rendement dépendant de la taille de l'installation

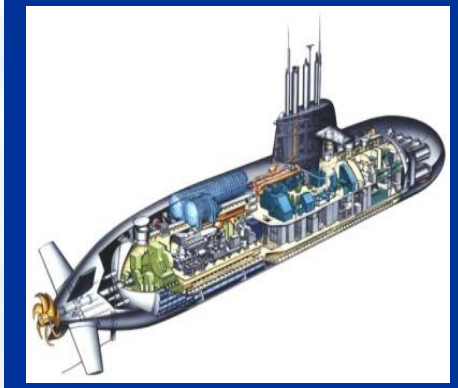
- Energie du combustible transformée en électricité ***en deux étapes***
  - Mécanique (combustion + compression)
  - Electrique (alternateur)

- Effluents:
  - CO_2, CO
  - oxydes d'azote (NOx),
  - oxydes de soufre (SOx, pluies acides)
  - hydrocarbures imbrûlés (cancer)

- Bruyants

Perspectives

Applications de niche → Applications de masse



- Diminution du coût
- Augmentation de la durée de vie
- Augmentation du rendement
- Sources alternatives d'hydrogène

Perspectives: rendements

$\eta_{pile} = \eta_{rev} * \eta_u * \eta_f * \eta_m * \eta_s$

Exemple : H_2/O_2 à 25°C **0.7 V effectif**

- η_{rev} = *rendement théorique* 0.95
- ***η_u = rendement de tension*** **0.59**
- η_f = *rendement faradique*
  (moins d 'électrons que prévu, réactions secondaires) 1.00
- η_m = *rendement matière*
  (on ne consomme pas tout les réactifs) 0.90
- η_s = *rendement système*
  (autoconsommation pour accessoire, compression,...) 0.80

$\eta_{pile} = 0.39$

Perspectives: identifier les limitations

Travail de la pile = variation d 'enthalpie libre

$W_{max} = -\Delta G$

$W_{utile} = n\ F\ (E_{anode}-E_{cathode})$ $\qquad$ $F = 96500\ C$

→ **Tension maximale** : $(E_{anode}-E_{cathode})_{max} = -\Delta G/\ (n\ F)$

PERTES

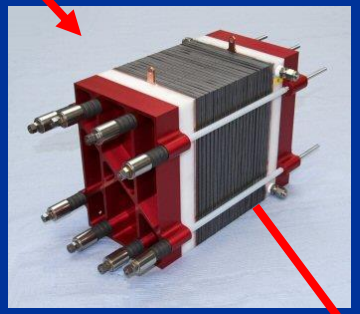
Rendement de tension < 1

Limitations des PEMFC

Électrolyte = membrane polymère

(PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Pile intégrée



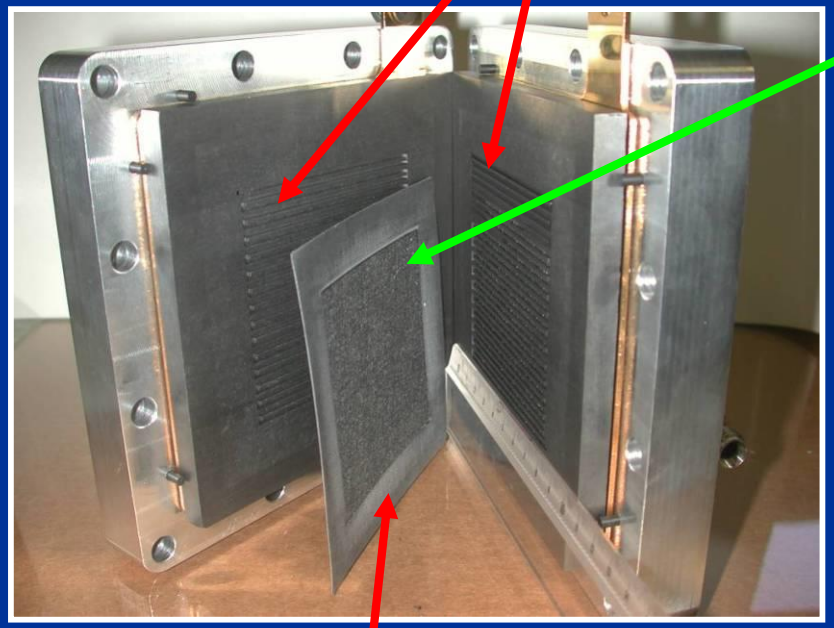
Stack

Monocellule

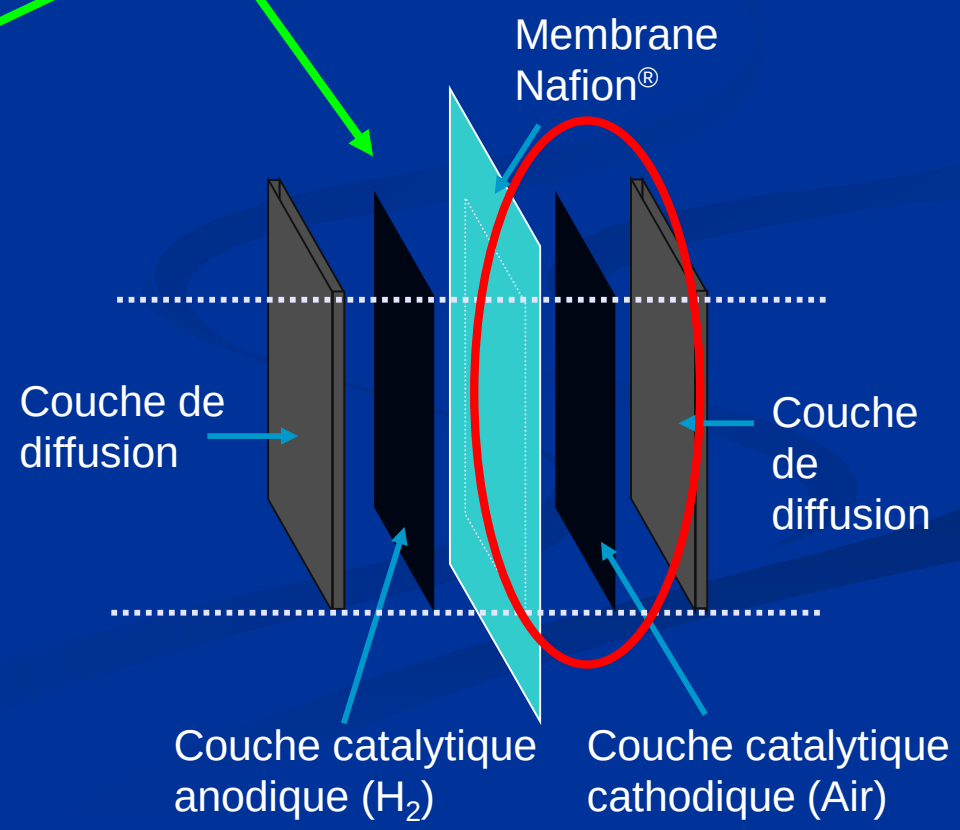
Limitations des PEMFC

Conduits de distribution de gaz gravés dans les collecteurs de courant (graphite)

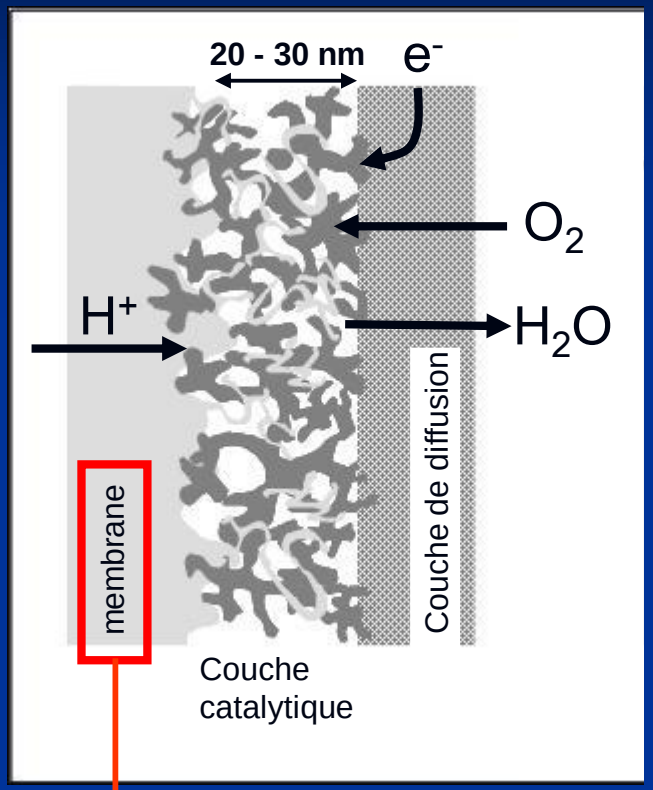
AME: Assemblage Membrane-Electrode



joints



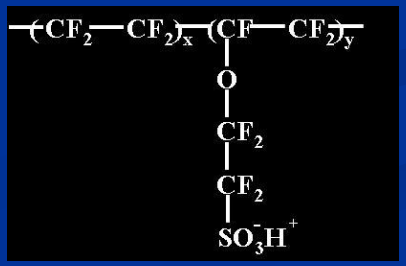
Limitations des PEMFC



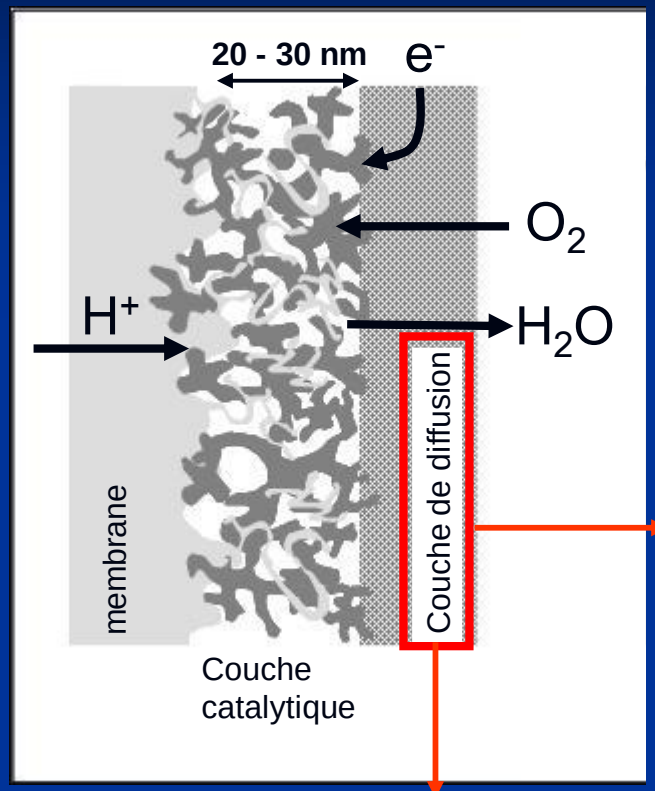
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\ H_2O$

Polymère conducteur de protons (Nafion®)
- Hydratation
- Dégradation à la chaleur (> 120°C)
- Dégradation mécanique
- Contact membrane/couche catalytique
- Coût

Nafion®



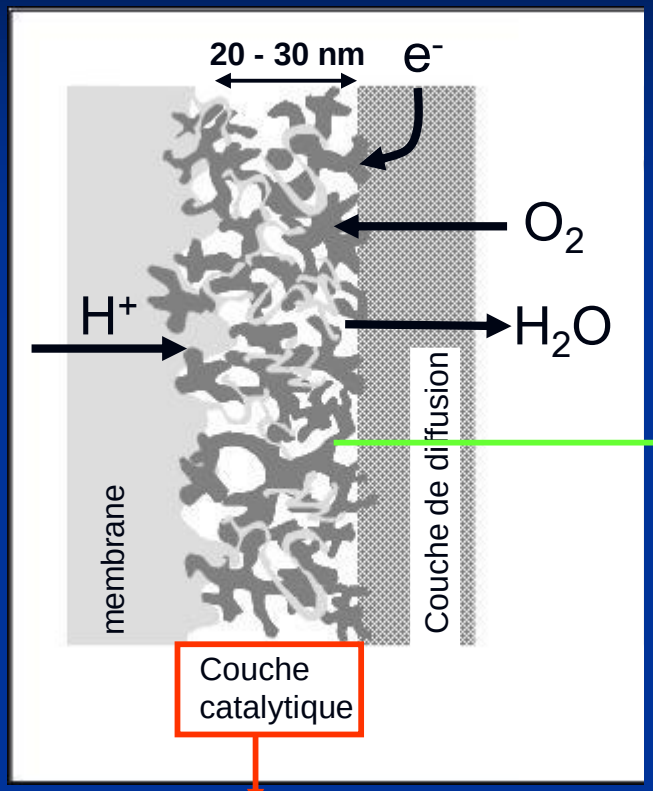
Limitations des PEMFC



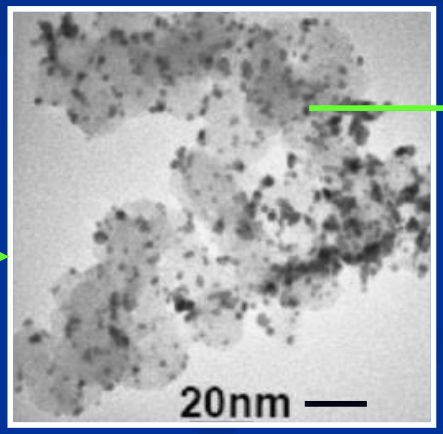
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\ H_2O$

Tissu de carbone (fibres)
- Répartition homogène du gaz
- Gestion de l'eau
- Contact avec la couche catalytique

Limitations des PEMFC



$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\ H_2O$



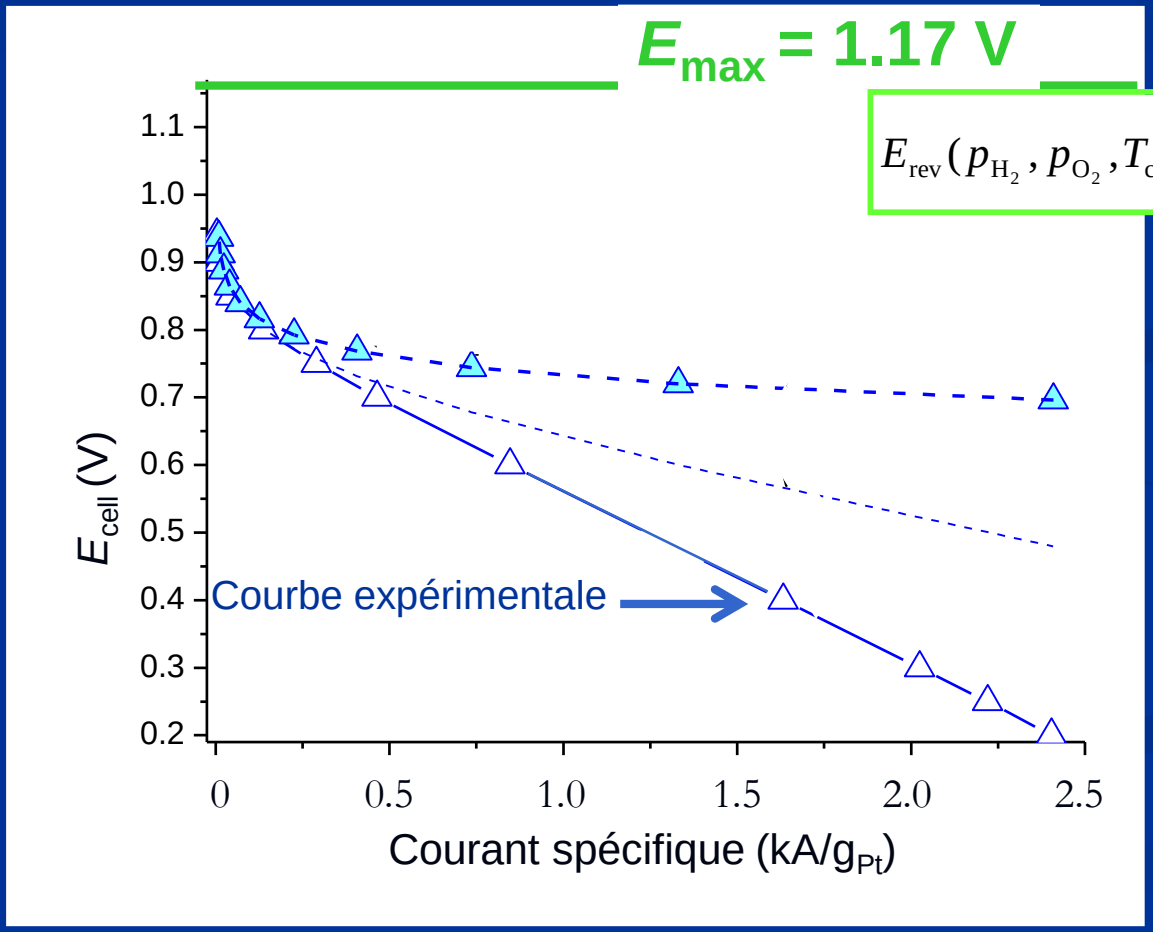
Particules métalliques
Optimum: 2 – 3 nm

Catalyseur Pt/carbone
25 - 60 wt. %

Platine/carbone + électrolyte polymère (Nafion®)

- Triple contact Pt/carbone/électrolyte
- Accès des réactifs et évacuation de l'eau liés à la structure poreuse
- Corrosion (Pt et C)
- Coût

Limitations des PEMFC

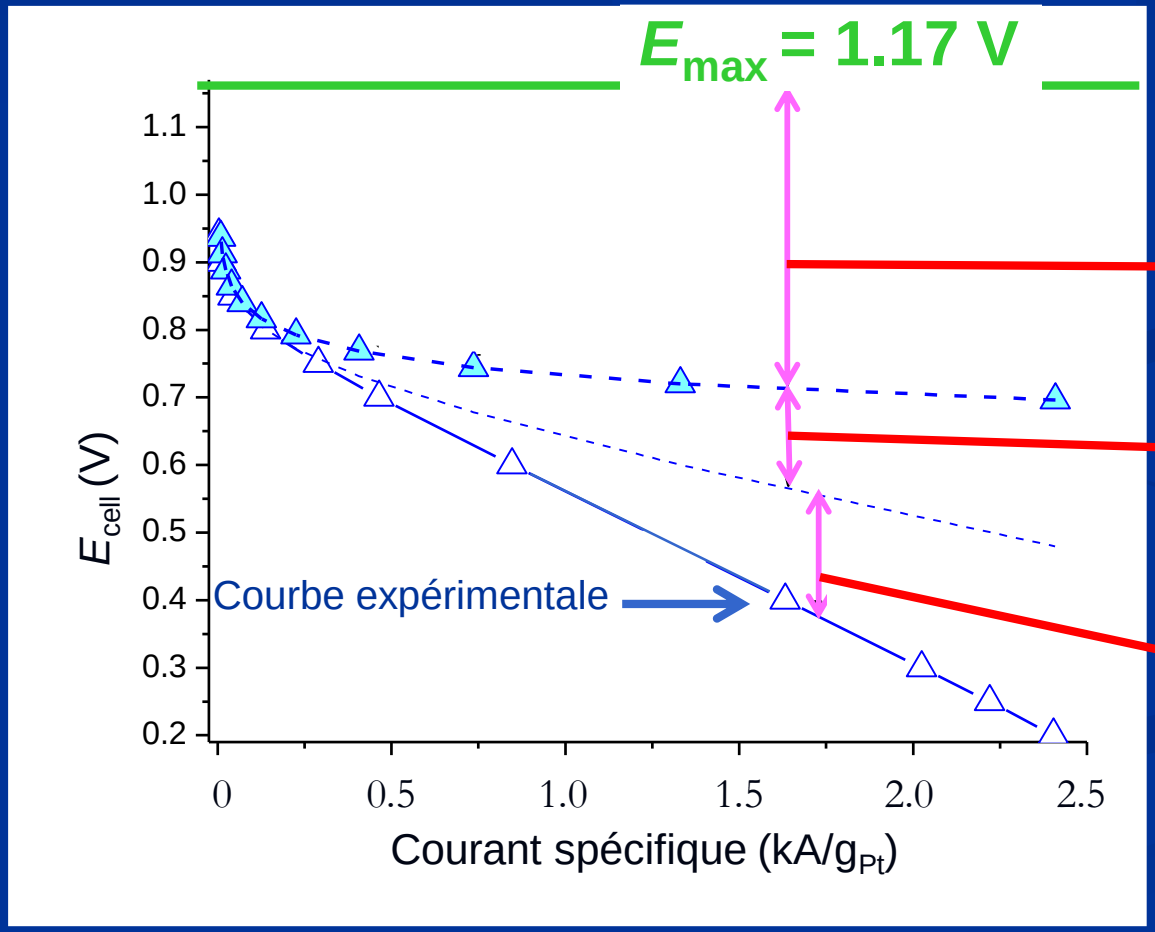


Loi de Nernst

$$E_{rev}(p_{H_2}, p_{O_2}, T_{cell}) = \Delta\varepsilon_0(T_{cell}) + \frac{RT_{cell}}{2F}\ln\left[p_{H_2}\sqrt{p_{O_2}}\right]$$

Limitations des PEMFC

$E_{cell} = E_{max}$ – surtensions
$= E_{max}$ – surtension cinétique – surtension ohmique – surtension de diffusion



Surtension cinétique:
liée à l'activité des catalyseurs

Surtension ohmique:
résistance électrique globale
liée aux matériaux et aux contacts

Surtension de diffusion:
liée à l'arrivée des réactifs gazeux
et à la gestion de l'eau

Perspectives : améliorations des PEMFC

Limitations dues aux matériaux

- performances pures
- durée de vie
- coût (production – recyclage)

Nouveaux matériaux

Nouveaux designs