



HAL
open science

Les piles à combustible : application au véhicule électrique

C. Lamy, J.-M. Leger

► **To cite this version:**

C. Lamy, J.-M. Leger. Les piles à combustible : application au véhicule électrique. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C1), pp.C1-253-C1-281. 10.1051/jp4:1994119 . jpa-00252461

HAL Id: jpa-00252461

<https://hal.science/jpa-00252461>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les piles à combustible : application au véhicule électrique

C. LAMY et J.-M. LEGER

Laboratoire de Chimie I, "Electrochimie et Interactions", URA 350 du CNRS, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

RESUME

Après un bref aperçu historique, le principe des piles à combustible est tout d'abord rappelé en mettant l'accent sur les problèmes d'électrocatalyse fondamentale qui se posent lorsqu'on veut améliorer leur fonctionnement (rendement énergétique, densités de courant et densités de puissance,...). Les différents types de piles à combustible sont ensuite présentés, en soulignant leurs avantages et inconvénients, et leurs applications possibles, notamment au véhicule électrique. Le problème du stockage du combustible hydrogène est également abordé. Pour terminer, cet article discute en détails les deux types de piles les plus aptes à équiper un véhicule électrique, c'est-à-dire la pile H₂/air à membrane échangeuse de protons, et la pile méthanol/air à combustion directe.

ABSTRACT

After a short historical survey, the principles of fuel cells are discussed, underlining electrocatalytic problems to be overcome to increase their energy efficiency, and power density. The different kinds of fuel cells are then presented, with their advantages and disadvantages, and their possible uses, particularly as power sources for electric vehicles. Different means of fuel and hydrogen storage are also discussed. Finally the two types of fuel cells, which appear the best candidates for an electric vehicle, are presented in details, i.e. the H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cell, and the Direct Methanol/air Fuel Cell.

I - INTRODUCTION

Le développement de sources autonomes d'énergie, notamment pour un véhicule propre et économe, est l'un des enjeux technologiques majeurs de la fin de ce siècle. L'utilisation d'un moteur électrique, de rendement énergétique élevé, et de fonctionnement silencieux et non-polluant, apparaît être une solution idéale, à condition que soient mis au point des générateurs électrochimiques fiables et de faible coût (1). Si, dans un premier temps, les accumulateurs électriques peuvent jouer ce rôle, leur utilisation est cependant limitée par leur rendement de charge et décharge, le nombre relativement faible de cycles, et surtout le temps et l'installation électrique nécessaires pour leur recharge. Au contraire, les piles à combustible, dont les éléments production d'énergie (coeur de pile) et stockage d'énergie (réservoir de

combustible) sont séparés, permettent une utilisation plus souple, similaire à celle des moteurs thermiques actuels, et pourraient donc bénéficier d'un réseau équivalent pour la distribution du combustible (2).

Cependant, le développement d'une pile à combustible pour véhicule électrique se heurte à deux difficultés essentielles, le stockage de l'hydrogène pour les piles H₂/air, et la quantité de catalyseurs précieux (métaux de la mine du platine) pour la plupart des types de piles. Le problème du stockage du combustible peut être partiellement résolu à l'aide d'un réformeur embarqué qui transforme un combustible liquide (le méthanol par exemple) en gaz riche en hydrogène. Cette solution est pénalisante pour le véhicule, car d'une part le rendement énergétique est diminué d'un facteur de l'ordre de 0,8 (rendement du réformage à l'eau), et d'autre part les densités massique et/ou volumique d'énergie et de puissance sont réduites par le poids et/ou le volume du réformeur. De plus, le réformeur, dont le temps de réponse est relativement long, limite fortement les capacités d'accélération du véhicule.

Pour s'affranchir des contraintes de stockage du combustible et d'encombrement du réformeur, la solution paraît être la combustion électrochimique directe d'un combustible liquide. L'un des meilleurs vecteurs d'énergie (grande disponibilité, coût de production faible) est le méthanol, qui est par ailleurs relativement réactif électrochimiquement. Cependant, le développement d'une pile à méthanol à combustion directe apparaît actuellement difficile, par suite des fortes surtensions à l'anode qui diminuent la f.é.m. de la pile et par conséquent, son rendement énergétique, et des densités de courant trop faibles qui limitent les densités de puissance (3,4).

Cet article, après un bref aperçu historique et un rappel des principes de fonctionnement des piles à combustible, se propose de faire le point sur leur développement actuel. Il présentera également les différents types de piles en décrivant plus particulièrement celles utilisables dans un véhicule électrique : la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), et la pile à méthanol à combustion directe (DMFC).

II - HISTORIQUE SUR LES PILES A COMBUSTIBLE

La première pile à combustible fut découverte vers le milieu du siècle dernier par Sir William Grove, juriste réputé au Royaume de Sa Majesté (5) (6). Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine platiné (5). Il construisit une batterie de 50 cellules élémentaires ("gaseous Voltaic battery") capable de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène (6). Cependant, la puissance de la batterie était trop faible (quelques mA/cm²) par suite de la faible surface de contact entre gaz, électrolyte et électrodes. Il nota l'importance d'une grande surface de contact ("a notable surface of action"). A la fin du siècle dernier (1895) la première pile à combustible de puissance (1,5 kW) fut construite par W.W. Jacques (7). Cette pile charbon-air utilisait un électrolyte KOH fondu à 450°C, une anode consommable de coke (combustible) et une cathode à air en fer. Ses performances étaient remarquables (100 mA/cm² à 1 Volt), et elle était déjà envisagée, à cette époque, pour un usage domestique, ou pour un véhicule électrique urbain (Jacques le nota dans son article "think of smokeless London").

Mais ce n'est qu'à partir des années 1930 que les piles à combustible gagnèrent en maturité et en crédibilité, grâce aux travaux de Francis T. Bacon, lequel peut être considéré comme le pionnier de leur développement industriel. En effet, les premiers travaux de Bacon à Cambridge sur une pile à combustible

hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux (température de 80°C à 200°C, pression de gaz de quelques atmosphères à 40 atmosphères, électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel) (8), conduisirent à la réalisation en 1953 d'un premier prototype industriel de puissance notable (quelques kW pour des densités de courant de 1 A/cm² à 0,8 V). Cela démontra l'intérêt de ces sources d'énergie pour la production d'électricité dans des applications nécessitant une grande densité massique d'énergie, et opérant en atmosphère confinée (9). En particulier, le programme spatial américain donna le coup d'envoi, à la fin des années cinquante, à une série de réalisations technologiques concernant des piles à électrolyte polymère solide (SPEFC de General Electric), pour le programme GEMINI, et, à partir des années soixante, à la fabrication de piles alcalines de type Bacon par Pratt et Whitney (devenu United Technologies Corporation) pour les missions lunaires APOLLO, et maintenant pour les navettes spatiales.

Parallèlement, Justi et Winsel, en Allemagne, développèrent des piles alcalines (AFC) de quelques kW, avec des électrodes de nickel de Raney de grandes surfaces actives (électrodes à double squelette ou DSK) (10), tandis qu'aux USA H.K. Ihrig, chez Allis-Chalmers Manufacturing Company, fabriqua une pile de 15 kW pour tracteur électrique (11) et K.V. Kordesh, chez Union Carbide, réalisa une pile alcaline de 6 kW qui, associée à des batteries plomb/acide (puissance de 16 kW), alimenta une Austin A-40 à propulsion électrique (12). Cette voiture, d'une autonomie de 300 km pour 2 kg d'hydrogène embarqué dans des bouteilles sous pression (poids total 82 kg), a effectivement fonctionné pendant 3 ans et effectué plus de 16000 km.

Il faut noter cependant que, dès le début des programmes spatiaux, notamment les missions GEMINI, les piles à électrolytes polymères solides avaient été sélectionnées par suite de leur simplicité de construction (assemblage tout solide) et de la fiabilité de leur fonctionnement. Mais, les premières membranes disponibles à cette époque (polystyrène-divinylbenzène inséré dans une matrice fluorocarbonée inerte) n'avaient pas les qualités requises (stabilité, conductivité protonique suffisante,...), si bien que les travaux développés sur les SPEFC furent abandonnés au profit du développement des piles alcalines (AFC). Ce n'est qu'au début des années 1980, à la suite de la mise au point dans les années 1960 des membranes Nafion par Dupont de Nemours, que les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) connurent un développement spectaculaire (13).

La réussite technologique de ces programmes encouragea un grand nombre de recherches, principalement aux USA, mais aussi en Europe, sur la mise au point de piles utilisant aussi bien l'hydrogène que d'autres combustibles (hydrazine, méthanol, hydrocarbures saturés,...), en vue d'applications terrestres. Cependant, le prix élevé des piles, notamment par suite de l'utilisation de métaux nobles (Pt,...) comme matériaux électrocatalytiques, les difficultés de fonctionnement pendant de longues durées, et surtout l'abandon du soutien de la NASA au programme de développement des piles, contribuèrent dans les années soixante-dix à l'abandon progressif des efforts de recherche importants dans ce domaine. Cependant, avec le démarrage du programme TARGET (Team to Advance Research for Gas Energy Transformation) en 1967, les compagnies électriques et les compagnies gazières américaines continuèrent d'investir dans des recherches technologiques sur les piles à combustible, recherches qui aboutirent à la réalisation en 1977 d'une unité expérimentale de 1 MW (PC-19 Pilot Power Plant) et en 1983 d'une unité de 4,5 MW (Mark-II) implantée au centre de New York (Manhattan). Ces unités, fabriquées par Westinghouse d'une part, et United Technologies Corporation d'autre part, utilisent des piles à combustible hydrogène/air à acide

phosphorique (PAFC) fonctionnant à près de 200°C sous 8 atmosphères. L'hydrogène peut être obtenu par réformage de différents combustibles : charbon, gaz naturel, hydrocarbures légers, naphta. Les électrodes contiennent environ 0,5 mg de platine par cm^2 , ce qui conduit, avec les performances actuelles, à immobiliser 3 à 4 kg de platine par MW d'électricité produite. Le métal est cependant récupérable à plus de 95 % au bout de 10 000 heures de fonctionnement.

En France, les recherches sur les piles à combustible ont connu un grand développement entre 1960 et 1975. Pendant cette période, plusieurs firmes industrielles ont mené des recherches fondamentales et technologiques, aboutissant à la réalisation de prototypes de piles au méthanol et à hydrazine de 1 kW (Alsthom), piles hydrogène/air à électrolyte alcalin (Compagnie Générale d'Electricité, Institut Français du Pétrole,...). Actuellement, seule la Société SORAPEC continue à avoir une activité dans le domaine des piles. Récemment, un renouveau d'intérêt est apparu en France dans le cadre du programme interministériel PREDIT (Recherche, Industrie, Transport) associant les constructeurs automobiles (PSA, Renault), des Laboratoires technologiques (CENG, SORAPEC) et des Laboratoires Université/CNRS (14). Ce programme vise à développer une pile hydrogène/air à membrane (PEMFC) de quelques dizaines de kW pour alimenter un véhicule électrique (Programme Véhicule Propre et Econome).

En Angleterre, la Compagnie Shell a mené jusqu'au début des années 1980 des études, maintenant abandonnées, sur la pile au méthanol à combustion directe, tandis que Johnson Matthey maintient une activité de veille technologique sur les piles basse température (PAFC, DMFC). En Allemagne, Varta a arrêté toute activité dans ce domaine depuis 1975, alors que Siemens produit des unités de quelques kW (pile hydrogène/air en milieu alcalin) à usage militaire, et qu'en Belgique Elenco a réalisé également des piles hydrogène/air en milieu alcalin pour véhicules électriques urbains (autobus).

En Europe, bien que les efforts de recherches fondamentales aient commencé dès les années 1960-1970, les programmes essentiellement réalisés dans les industries nationales ont été fort modestes, et pour la plupart arrêtés au début des années 1980. Cependant, sous l'impulsion de la CCE (15), plusieurs programmes communautaires ont été démarrés à partir de 1985 : construction d'une centrale PAFC de 1 MW à Milan (Italie), développement de PAFC de 25 kW par KTI aux Pays-Bas (le coeur de pile étant fabriqué par Fuji), réalisation de MCFC de quelques kW aux Pays-Bas en 1989, prototype de SOFC de 200 W (ABB et Dornier) en Allemagne, mise au point de PEMFC et DMFC pour le véhicule électrique,... Des Laboratoires de Recherches du CNRS sont impliqués dans les programmes européens : Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide (URA 1213) de Grenoble (programmes SOFC et DMFC), Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (URA 350) de Poitiers (programme DMFC), Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale (UPR 1411) de Meudon-Bellevue, Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et Génie des Procédés (URA 1212) de Grenoble, Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements (URA 75) d'Orsay et Laboratoire des Agrégats Moléculaires et des Matériaux Inorganiques (URA 79) de Montpellier.

Parallèlement, les Etats-Unis, et maintenant le Japon, continuent leurs efforts dans ce domaine, notamment à la suite des chocs pétroliers des années 1970.

Les Etats-Unis sont à nouveau engagés dans un programme important (de l'ordre de 50 millions de dollars US par an) concernant l'amélioration des piles à acide phosphorique (fonctionnant à 180°C) et

leur utilisation sur véhicule électrique (l'hydrogène étant fourni par réformage du méthanol, ou de l'ammoniac), la réalisation de piles à combustible à carbonate fondu (600 à 650°C), alimentées en charbon ou en gaz naturel, dont le rendement élevé (jusqu'à 60 %) et l'absence de métaux nobles permettent d'envisager la construction de grandes centrales électriques (plusieurs mégawatts), la fabrication de piles à hydrogène en milieu alcalin (20 à 80°C) pour les applications spatiales et le véhicule électrique, et l'étude de piles à oxyde solide (SOFC) qui fonctionnent à haute température (1000°C). Par ailleurs, une série de piles de 200 kW, fabriquée par International Fuel Cell (IFC), fonctionnant en cogénération (utilisation de la chaleur produite pour le chauffage ou l'air conditionné, ce qui porte le rendement global à plus de 80 %) et destinées à l'alimentation électrique sur site (hôtels, immeubles, îles isolées,...), sont en cours de construction et de commercialisation par IFC (prix unitaire entre 300 000 et 500 000 \$).

Par ailleurs, le Japon a lancé depuis 1981, dans le cadre des projets "Moonlight", puis "Sunshine" et maintenant "New Sunshine", sous l'égide du MITI (Ministry of International Trade of Industry), des programmes de recherche ambitieux visant à installer, d'ici l'an 2000, des puissances électriques de 2,25 GW produites à partir de piles à combustible. Les sommes investies dans ce type de recherche sont importantes : de l'ordre de 60 millions de dollars US en 1992, sans compter les projets des compagnies privées. Ces programmes sont axés sur quatre grandes filières de piles hydrogène/air : les piles à acide phosphorique (PAFC), les piles à carbonate fondu (MCFC), les piles à oxyde solide (SOFC), et les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Les recherches sur la pile alcaline sont arrêtées depuis 1990. Le programme PAFC, piloté par la NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organisation) et l'association de 10 compagnies d'électricité et 4 compagnies gazières, est réalisé par 5 firmes privées : Fuji, Hitachi, Mitsubishi, Sanyo et Toshiba. Ces projets ont conduit notamment à la construction, à Goi (Préfecture de Chiba dans la banlieue de Tokyo), d'une centrale de 4,8 MW alimentée en gaz naturel et utilisant une technologie développée par United Technologies Corporation (UTC). Après deux années de fonctionnement satisfaisant (rendement global de 38%), la compagnie électrique japonaise TEPCO, qui l'a testée, a construit à Goi une autre centrale (de technologie IFC). Cette centrale, d'une puissance nominale de 11 MW est en fonctionnement depuis Mars 1991, avec plus de 6000 heures effectifs. Actuellement, de nombreux projets sont en cours d'étude, à partir de technologies japonaises. Ces projets vont de petites unités (de 50 à 200 kW) pour chauffage de piscines ou d'hôtels, jusqu'à des unités moyennes (5 MW) pour la cogénération d'électricité et de chaleur.

Les piles à carbonate fondu font l'objet au Japon de recherches très importantes, avec des prototypes de 100 kW en cours de fonctionnement et une pile de 1 MW en construction. A plus longue échéance (10 à 15 ans), des centrales de 50 à 100 MW sont projetées.

La pile au méthanol à combustion directe a également fait l'objet d'études par Hitachi avec la construction de prototypes allant de 50 W à 5 kW, mais toute recherche dans ce domaine semble maintenant abandonnée. Enfin, les PEMFC font l'objet d'un programme de recherche structuré, qui a démarré début 1993, avec pour objectif des piles de 10 à 50 kW pour des applications au véhicule électrique.

Les efforts de recherche et développement sur les piles à combustible ont été effectués principalement dans les pays industrialisés (USA, Canada, Japon, Europe). Le Tableau I donne une évaluation des budgets consacrés à ces recherches.

Tableau I - Estimation des budgets consacrés à l'étude et au développement des piles à combustible (1 MECU = 10⁶ ECU ≈ 6,6. 10⁶ FF)

	Année 1990	Budget total
USA	100 MECU	≈ 1000 MECU
Japon	50 MECU	≈ 300 MECU
Europe	30 MECU	≈ 100 MECU

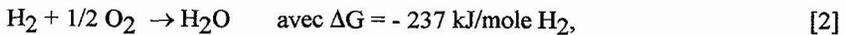
III - PRINCIPE DES PILES A COMBUSTIBLE. ROLE DE L'ELECTROCATALYSE (16)

Un élément de pile à combustible réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (en fait l'enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon l'équation :

$$\Delta G + n F E_{eq} = 0 \quad \text{avec } \Delta G < 0 \quad [1]$$

où E_{eq} est la f.é.m. de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant I nulle), n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réactions de demi-pile), et F = 96500 C, le Faraday, c'est-à-dire la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons.

Dans le cas de la pile hydrogène/oxygène, dont le schéma de principe est donné sur la Figure 1, la réaction chimique globale, soit :



correspond à une f.é.m. à l'équilibre à 25°C :

$$E_{eq} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{237 \times 10^3}{2 \times 96500} = 1,23 \text{ Volt}$$

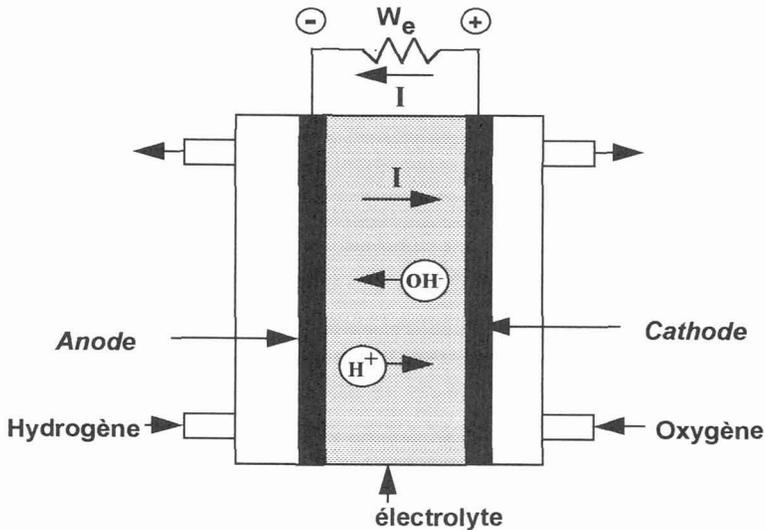
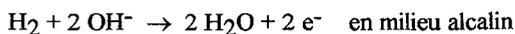
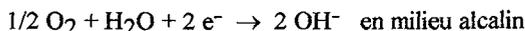
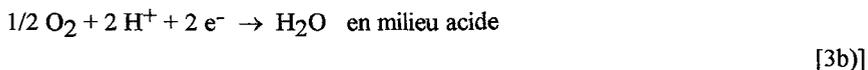


Figure 1 : Schéma de principe d'une pile à combustible hydrogène/oxygène.

L'oxydation électrochimique de l'hydrogène est réalisée à une anode d'un matériau catalytique conducteur (à base de Pt déposé sur charbon, par exemple), constituant le pôle négatif de la pile :



tandis que la réduction de l'oxygène se produit à une cathode catalytique, constituant le pôle positif de la pile :



La f.é.m. de la pile E est alors égale à la différence des potentiels d'électrode, soit :

$$E = E^+ - E^- \quad [4]$$

III-1 - Rendement énergétique

L'avantage essentiel d'une pile à combustible pour la production d'électricité, par rapport à un moteur thermique couplé à un alternateur, réside dans le fait que le rendement de conversion est très élevé. En effet, le rendement d'une machine thermique est donné par le théorème de Carnot :

$$\varepsilon_r^{\text{thermique}} = \frac{W_r}{(-\Delta H)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad [5]$$

où W_r est le travail réversible fourni, ΔH est l'enthalpie de réaction (c'est-à-dire que $-\Delta H$ représente la chaleur de réaction à pression constante), et T_1 , T_2 les températures absolues entre lesquelles fonctionne la machine. Ce rendement est en général très bas, ne dépassant pas 40 % pour les meilleures machines (turbine à vapeur, par ex.), et est souvent inférieur à 20 % pour les moteurs à combustion interne.

Au contraire, le rendement d'une pile fonctionnant à température et pression constantes dans des conditions réversibles, c'est-à-dire à l'équilibre, est :

$$\varepsilon_r^{\text{pile}} = \frac{W_e}{(-\Delta H)} = \frac{n F E_{\text{eq}}}{(-\Delta H)} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H} \quad [6]$$

où W_e est le travail électrique fourni, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, et où $T \Delta S$ représente la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur, ΔS étant la variation isotherme d'entropie. Ce rendement théorique réversible est en général très élevé (pour une pile à hydrogène il vaut 83 % à 25°C, et 91 % à 150°C, et pour une pile au méthanol, 97 % à 25°C), et peut même, dans certains cas, dépasser l'unité. Cela se produit lorsque $\Delta S > 0$, c'est-à-dire lorsque le coefficient de température de la pile ($\partial E / \partial T = \Delta S / nF$) est positif (par ex. la combustion du carbone en monoxyde de carbone correspond à $\varepsilon_r^{\text{pile}} = 1,24$) : l'énergie électrique supplémentaire provient alors de la chaleur fournie par le milieu extérieur à la pile.

Cependant, le rendement pratique d'une pile, qui débite sur une charge extérieure avec un courant d'intensité I , est inférieur à ce rendement réversible, par suite de l'irréversibilité des réactions électrochimiques résultant de la vitesse finie des réactions aux électrodes. Cela se traduit par une déviation des potentiels d'électrode, E^- et E^+ respectivement, par rapport à leur valeur d'équilibre, et on appelle surtension η l'écart entre le potentiel sous débit $E(I)$ et le potentiel d'équilibre E_{eq} (Figure 2), soit :

$$\eta_a = E^-(I) - E_{eq}^- \quad \text{avec } \eta_a > 0 \text{ (oxydation du combustible)}$$

$$\eta_c = E^+(I) - E_{eq}^+ \quad \text{avec } \eta_c < 0 \text{ (réduction du comburant).}$$

En plus des surtensions, il y a des pertes énergétiques dues à la résistance R_e de l'électrolyte entre les deux électrodes et aux résistances de contact, si bien qu'au total la f.é.m. de la pile sous débit est :

$$E(I) = E^+(I) - E^-(I) = E_{eq} - (|\eta_a(I)| + |\eta_c(I)| + R_e I) < E_{eq} = E_{cq}^+ - E_{cq}^-$$

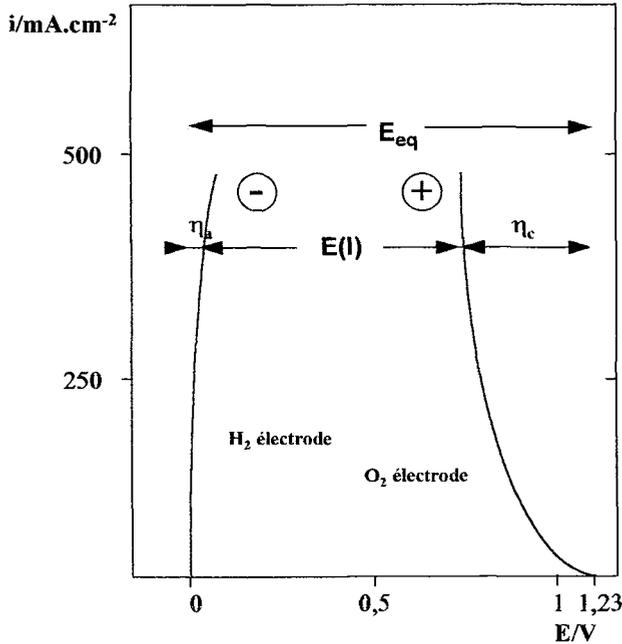


Figure 2 : Courbes densité de courant-potentiel pour une électrode à hydrogène et une électrode à oxygène:

- (.....) : courbes idéales (pas de surtension)
- (—) : courbes réelles (avec surtension).

On définit alors le rendement en potentiel ϵ_E de la pile sous débit :

$$\epsilon_E = \frac{E(I)}{E_{eq}} = 1 - \frac{(|\eta_a(I)| + |\eta_c(I)| + R_e I)}{E_{eq}} \quad [7]$$

Ce rendement, toujours inférieur à l'unité, dépend de l'intensité du courant qui traverse la pile : une pile H_2/O_2 , dont la f.é.m. est 0,80 V sous un débit de 300 mA/cm² (pile PAFC de UTC), a un rendement en potentiel $\varepsilon_E = 0,80/1,23 = 65 \%$. Cette baisse de rendement provient, d'une part de la surtension d'oxydation de l'hydrogène, qui est relativement faible ($|\eta_a| \approx 50$ mV à 300 mA/cm²), et surtout de la surtension de réduction de l'oxygène, qui est relativement élevée ($|\eta_c| \approx 350$ à 400 mV à 300 mA/cm²). Mais, dans une pile au méthanol, la surtension d'oxydation η_a du combustible est plus importante et peut atteindre 300 à 400 mV, si bien que le rendement en potentiel devient beaucoup plus faible ($\varepsilon_E \approx 41 \%$ pour une f.é.m. de 0,5 V à 100 mA/cm²).

Enfin, quand on considère l'énergie et la puissance de la pile, il faut introduire le rendement Faradique ε_F , défini comme étant le rapport entre le courant débité I et le courant maximum I_m correspondant à la réaction globale de la pile, soit :

$$\varepsilon_F = \frac{I}{I_m} = \frac{n_{\text{exp}}}{n} \quad [8]$$

où n_{exp} est le nombre expérimental d'électrons effectivement échangés.

En pratique, ce rendement n'atteint pas 100 %, par suite de réactions électrochimiques parallèles (par exemple la formation de formaldéhyde et d'acide formique lors de l'oxydation du méthanol, ce qui réduit le nombre d'électrons échangés à 2 ou 4, au lieu de 6 pour l'oxydation totale en CO_2), et de réactions chimiques entre les espèces réactives, catalysées par les matériaux d'électrodes, en particulier l'oxydation chimique du combustible par l'oxygène.

Au total, le rendement global de la pile est le produit des trois rendements précédents, soit :

$$\varepsilon^{\text{pile}} = \frac{n_{\text{exp}} F E(I)}{(-\Delta H)} = \frac{n F E_{\text{eq}}}{(-\Delta H)} \times \frac{E(I)}{E_{\text{eq}}} \times \frac{n_{\text{exp}}}{n} = \varepsilon_r^{\text{pile}} \times \varepsilon_E \times \varepsilon_F \quad [9]$$

Dans le cas de la pile à hydrogène du type PAFC fonctionnant à 150°C, par exemple, le rendement global (à 300 mA/cm² et $E = 0,80$ V) sera (en prenant $\varepsilon_F \approx 98 \%$) :

$$\varepsilon^{\text{pile}} = 0,91 \times 0,65 \times 0,98 = 58 \%,$$

ce qui est encore au moins deux fois supérieur à celui d'une machine thermique classique (moteur à combustion interne).

Dans le cas d'une pile au méthanol à combustion directe, le rendement global $\varepsilon^{\text{pile}}$ serait, à 25°C :

$$\varepsilon^{\text{pile}} = 0,97 \times 0,41 \approx 40 \%$$

à condition que le rendement Faradique ε_F soit égal à 100 %, c'est-à-dire que la réaction de combustion du méthanol en CO_2 soit totale ($n_{\text{exp}} = n = 6$ Faradays par mole de CH_3OH , soit une sélectivité de la réaction égale à 100 %). Si la réaction de combustion est partielle, avec production d'aldéhyde formique ($n_{\text{exp}} = 2$) et/ou d'acide formique ($n_{\text{exp}} = 4$), le rendement énergétique sera diminué d'autant (facteur ε_F).

III-2 - Rôle de l'électrocatalyse

En examinant la relation [9], l'on constate que le rendement global de la pile peut être augmenté principalement en modifiant ε_E , puisque $\varepsilon_r^{\text{pile}}$ est déterminé par les données thermodynamiques de la réaction de la pile, et que ε_F est en général élevé. Il en résulte que, d'après la relation [7], toute augmentation du rendement de la pile passe par une diminution des surtensions, c'est-à-dire une augmentation des vitesses des réactions électrochimiques. En effet, plus $|\eta|$ est faible pour I donné, c'est-à-dire plus I est grand pour $|\eta|$ donné, plus la réaction électrochimique est rapide, puisque l'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse de réaction v , soit $I = n F v$, et plus l'électrode se rapproche d'un fonctionnement réversible. L'augmentation des vitesses des réactions électrochimiques par la modification des propriétés catalytiques du matériau d'électrode, constitue le domaine privilégié de l'électrocatalyse. En effet, l'électrocatalyse peut être définie comme étant la catalyse hétérogène, par le matériau d'électrode, des réactions électrochimiques, c'est-à-dire des réactions de transfert de charge (électrons et/ou protons) se produisant à l'interface entre une électrode, conducteur électronique, et un électrolyte, conducteur ionique (2). Comme en catalyse hétérogène le mécanisme réactionnel implique des réactions de transport de matière en solution, dont la vitesse peut être augmentée par agitation, circulation d'électrolyte, ..., et des réactions superficielles (adsorption, transfert de charge, ...) dont la vitesse peut être augmentée, d'une part par accroissement de la surface de contact (électrodes poreuses, ...), et d'autre part par le choix judicieux du matériau catalytique constituant l'électrode. L'activation électrocatalytique résulte alors de l'abaissement de la barrière de potentiel sous l'effet combiné du champ électrique appliqué à l'interface, et de l'action catalytique du matériau d'électrode (Fig.3) (17).

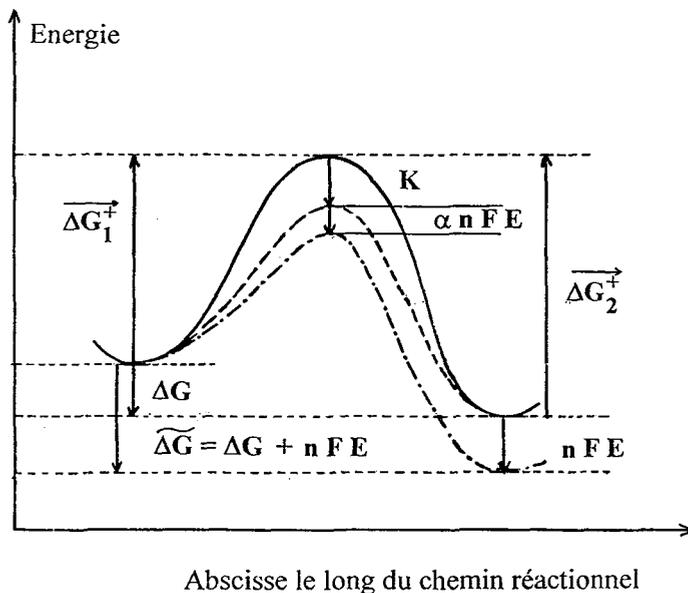


Figure 3 : Principe de l'activation électrocatalytique.

L'activité intrinsèque d'une électrode donnée est alors caractérisée par la densité de courant i , qui traverse l'interface de surface S , soit :

$$i = I/S = nF v/S \quad [10]$$

Cette densité de courant s'identifie, au potentiel d'équilibre, à la densité de courant d'échange i_0 , proportionnelle à la constante de vitesse standard k_S^0 de la réaction électrochimique (du type $A + ne^- \rightleftharpoons B$), soit :

$$i_0 = n F k_S^0 (C_A^0)^\alpha (C_B^0)^{(1-\alpha)} \quad [11]$$

où C_A^0 , C_B^0 sont les concentrations des espèces A, B, au sein de la solution, et α le coefficient de transfert de charge, compris entre 0 et 1, qui définit la fraction d'énergie électrique, soit $\alpha n F E$, activant la réaction électrochimique (Fig.3).

A titre d'exemple, pour une réaction réversible comme l'oxydation ou le dégagement d'hydrogène, la densité de courant d'échange i_0 varie fortement (de 10^{-13} A.cm⁻² pour le Hg à 10^{-3} A.cm⁻² pour Pt, Rh,...) selon la nature de l'électrode, qui détermine l'énergie d'adsorption de l'hydrogène (Fig.4).

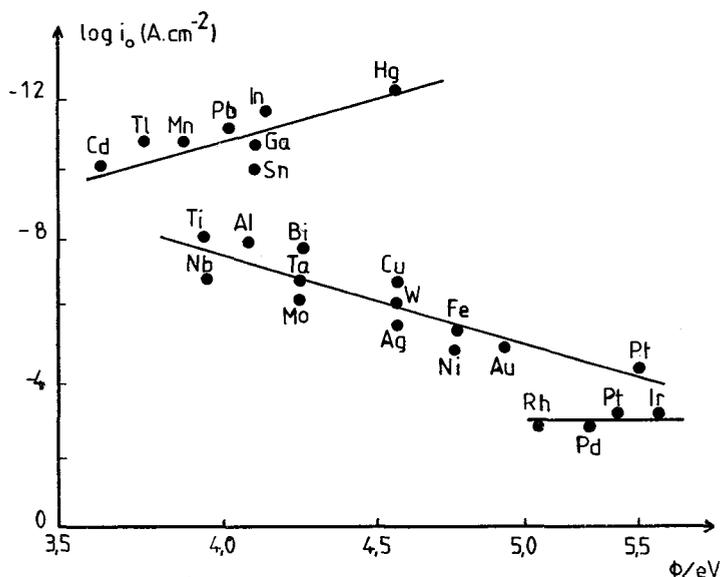


Figure 4 : Variation de la densité de courant d'échange i_0 , pour la réaction de dégagement de l'hydrogène, en fonction du travail d'extraction de différents métaux d'électrode.

Pour une réaction irréversible, telle que la réduction de l'oxygène ou l'oxydation d'un alcool, on ne peut plus atteindre expérimentalement le potentiel d'équilibre, donc la densité du courant d'échange. L'activité catalytique de l'électrode peut alors se mesurer par la densité de courant i à un potentiel donné

(ou à une surtension donnée). Les valeurs obtenues pour la réduction de l'oxygène dépendent aussi très fortement du matériau d'électrode (Fig.5), traduisant à nouveau un effet électrocatalytique prononcé.

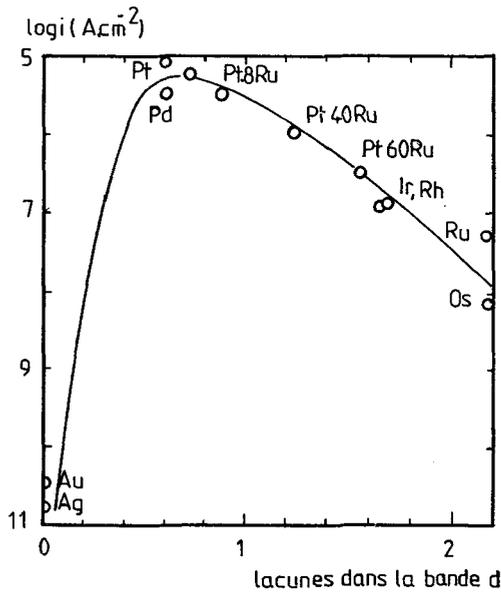


Figure 5 : Variation de la densité de courant (à 0,8 V/ERH) de la réduction de l'oxygène en fonction du taux de lacunes dans la bande d pour différents métaux et alliages.

Dans toutes ces mesures comparatives, il est essentiel d'évaluer la surface réelle active S d'une manière rigoureuse, pour calculer les densités de courant, et il faut éviter d'utiliser la surface apparente géométrique. Le rapport de ces deux surfaces, appelé facteur de rugosité de l'électrode, dépend de la dispersion du métal catalytique sur le support conducteur. Dans le cas de catalyseurs à base de platine, la surface réelle active peut s'évaluer facilement en déterminant la quantité d'électricité associée à la formation (ou à l'oxydation) d'une monocouche d'hydrogène adsorbé sur l'électrode, sachant qu'il faut en moyenne $210 \mu\text{C}$ par cm^2 de surface de platine de rugosité 1. Pour les électrodes qui n'adsorbent pas l'hydrogène (Au par exemple), on peut utiliser la région de formation de l'oxygène adsorbé, à condition de déterminer le potentiel où l'électrode est recouverte d'une couche stoechiométrique (pour un métal M , de même structure cristallographique et de même rayon atomique que le platine, une couche MO_{ads} , par exemple, correspondrait à $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) (18).

III-3 - Intérêt et utilisation potentielle des piles à combustible (16)

Une pile à combustible, à la différence d'une pile classique dont on se débarrasse lorsque la manière active est épuisée, ou d'un accumulateur que l'on recharge électriquement, est alimentée en continu en combustible (H_2 , alcool,...) et en comburant (O_2 , air,...). Cela lui confère une souplesse d'emploi équivalente à celle d'un moteur thermique (à essence par exemple). De plus, les électrodes en matériaux

catalytiques (Pt, Pd, Ag, Ni,...), qui ne participent pas directement aux réactions électrochimiques, ne sont pas consommées (à la différence des piles classiques telles que la pile Leclanché, ou les piles au lithium). Cependant, la structure des électrodes peut évoluer par suite du frittage progressif des particules de catalyseur et de l'empoisonnement des sites actifs par des espèces poisons qui sont, soit contenues dans le combustible (CO, S,...), soit produites par la réaction elle-même (CO issu de l'oxydation du méthanol notamment). Cela conduit dans tous les cas à une diminution de la surface réelle active : diminution de l'intensité du courant et de la puissance. La stabilité des électrodes peut être grandement améliorée par alliage avec un autre élément, ainsi que par un choix approprié du support conducteur.

Les avantages essentiels d'une pile à combustible, comparativement aux machines thermiques, se résument pour l'essentiel à :

- un fonctionnement silencieux (peu d'organes en mouvement, si ce n'est des pompes de circulation), et non polluant (rejet d'eau pour la pile H_2/O_2 , et de CO_2 pour une pile à alcool, à condition que la combustion soit totale),

- un rendement énergétique élevé, non limité par le théorème de Carnot, qui peut atteindre actuellement 60 %,

- une grande souplesse d'utilisation due, d'une part à une fabrication modulaire d'éléments de dimensions et de formes variées, et d'autre part à un démarrage et arrêt quasi-instantanés pour les piles à basse température (inférieure à $200^\circ C$),

- enfin, une grande densité massique d'énergie, qui est un avantage particulièrement important à considérer pour des applications à l'espace ou à des véhicules électriques terrestres.

Les densités massiques d'énergie théoriquement récupérables pour différents combustibles sont données dans le Tableau II :

Tableau II - Densités massiques d'énergie théoriquement récupérables pour différents combustibles.

Combustible	Densité d'énergie (kWh/kg)
H_2 seul	32,8
H_2 en bouteille	0,42
CH_3OH	6,1
$(CH_2OH)_2$	5,2
NH_3	5,7
NH_2-NH_2	2,6
Essence	10,5

Ces valeurs sont à comparer à ce que donnent les meilleures batteries au plomb, soit pratiquement de l'ordre de 0,035 kWh/kg au lieu de 0,17 kWh/kg théorique.

A côté de ces avantages indéniables, les piles à combustible présentent un certain nombre d'inconvénients, qui ont limité leur développement :

- densité de puissance assez faible, souvent inférieure à 100 W/kg, notamment pour les piles à alcool, dont la puissance spécifique ne dépasse pas 50 mW/cm² d'électrode (ce qui correspondrait grosso modo à une densité de puissance de 50 W/kg),

- utilisation de métaux catalytiques précieux (Pt, Pd, Ag,...) en quantité trop importante (3 à 4 g de Pt/kW pour une pile H₂/air de type PAFC, et 20 à 100 g de Pt/kW pour une pile CH₃OH/air), ce qui entraîne un coût exorbitant pour les applications civiles,

- difficultés de stockage des combustibles gazeux (en particulier l'hydrogène), ce qui nécessite l'utilisation, soit de tubes comprimés (la densité d'énergie théoriquement récupérable chute alors d'un facteur voisin de 100, cf. tableau II), soit de composés hydrogénés (NH₃, CH₃OH,...) qui libèrent l'hydrogène par craquage ou par réformage catalytique.

L'application privilégiée des piles à combustible se situe dans le domaine spatial où elles ont apporté la puissance (quelques kW) et l'énergie nécessaires à la vie à bord des différentes missions américaines (GEMINI, APOLLO, navettes,...). En particulier, les navettes spatiales ont à leur bord 3 piles AFC (PC-17C), chacune d'une puissance de 12 kW pour un poids total de 113 kg. Elles sont également utilisées pour des applications militaires diverses : recharge de batterie, alimentation de relais de télécommunication, de bouées (quelques centaines de W), propulsion sous-marine (20 kW),...

Elles sont maintenant sérieusement envisagées aux USA et au Japon pour réaliser des centrales électriques de puissance moyenne (quelques dizaines de MW) au coeur des grandes villes (par exemple, New York, Tokyo), ainsi que pour des sources d'énergie électrique et de chaleur (cogénération) de quelques dizaines de kW, localisées sur des sites privilégiés (hôtels, centres commerciaux, immeubles,...).

La dernière application fortement discutée actuellement est leur utilisation comme source d'énergie d'un véhicule électrique, qu'il soit utilitaire ou de tourisme. En effet, la pile à combustible présente, par rapport aux moteurs à combustion interne, des avantages indéniables (couple élevé à faible vitesse, rendement énergétique en moyenne deux fois plus grand, diminution du bruit et de la pollution). Deux voies sont explorées : la pile hydrogène/air, alimentée par réformage d'un combustible liquide (méthanol, ammoniac, hydrocarbures,...), et la pile à méthanol à combustion directe.

IV - DIFFERENTS TYPES DE PILES A COMBUSTIBLE

Différentes familles de piles à combustible ont été développées. Les piles hydrogène/oxygène (air) sont classées selon la nature de l'électrolyte :

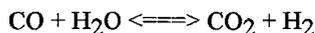
- . pile à combustible à acide phosphorique ("Phosphoric Acid Fuel Cell" ou PAFC)
- . pile à combustible à électrolyte alcalin ("Alkaline Fuel Cell" ou AFC)
- . pile à combustible à carbonate fondu ("Molten Carbonate Fuel Cell" ou MCFC)
- . pile à combustible à oxyde solide ("Solid Oxide Fuel Cell" ou SOFC)
- . pile à combustible à membrane échangeuse de protons ("Proton Exchange Membrane Fuel Cell" ou PEMFC).

L'hydrogène utilisé est, soit stocké dans des bouteilles de gaz comprimé, soit produit par réformage à l'eau de différents combustibles : gaz naturel (CH₄), charbon, méthanol, propane, distillat

liquide, naphtha,... Le réformage peut se faire à l'extérieur de la pile (pile à basse température, telle que PAFC, AFC ou PEMFC) ou mieux, à l'intérieur de la pile (pile haute température : MCFC ou SOFC), ce qui augmente les rendements et diminue les coûts de fabrication. Le principe du réformage à l'eau est illustré dans le cas du méthane (composant principal du gaz naturel) :



réaction à laquelle il faut ajouter la réaction du gaz à l'eau :



Ces réactions se produisent à 700°C en présence de catalyseur (Ni) et conduisent à un mélange gazeux riche en hydrogène, appelé réformate. Il contient diverses molécules : CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂. Le monoxyde de carbone produit est un poison des catalyseurs à base de platine utilisés dans les piles à basse température (PAFC, AFC, PEMFC), et sa teneur doit donc être sévèrement contrôlée. Par contre, il est l'un des réactifs des piles haute température (MCFC, SOFC,...). Le dioxyde de carbone CO₂ consomme les électrolytes alcalins par carbonatation et doit donc être absolument éliminé (AFC).

La présence d'un réformeur augmente la complexité du système et diminue les rendements énergétiques (rendement du réformeur de 80 à 90 %), si bien que dans certaines piles, on préfère réaliser la combustion électrochimique directe du combustible. C'est le cas de la pile à méthanol à combustion directe ("Direct Methanol Fuel Cell" ou DMFC).

Les caractéristiques, les applications possibles et l'état de développement (en 1992) des différentes piles, sont résumés dans le Tableau III.

Tableau III - Caractéristiques des différentes piles à combustible.

Type	Electrolyte	Température	Rendement	Développement	Applications
PAFC	H ₃ PO ₄	200°C	40 %	40 kW à 11 MW	Centrales électriques, bateaux, immeubles
AFC	KOH	80°C	47 %	100 kW	Espace, Défense, Alimentation ininterromptible
MCFC	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	650°C	54 %	25 kW à 100 kW	Centrales, Bateaux
SOFC	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	1000°C	55 %	3 kW à 10 kW	Centrales, Immeubles
PEMFC	Membrane (Nafion®)	85°C	50 à 60 %	10 kW	Espace, Sous-marins, Véhicules électriques
DMFC	H ₂ SO ₄	70°C	40 %	5 kW	Véhicules électriques, Sources autonomes

Les applications des piles hydrogène/air au véhicule électrique se heurtent actuellement à un problème crucial, à savoir le stockage du combustible hydrogène. Plusieurs solutions ont été proposées (19) :

* hydrogène comprimé dans des bouteilles d'acier, sous une pression de 200 bars actuellement, contenant environ 1 % en poids d'hydrogène (ce qui ramène la densité d'énergie à 330 Wh/kg). En utilisant des matériaux composites et en augmentant la pression jusqu'à 600 bars, on peut espérer un stockage de 3 à 4 % en poids d'hydrogène ;

* hydrogène liquide. Ce serait la meilleure solution permettant d'avoir une grande densité d'énergie (pratiquement celle de l'hydrogène pur). Cependant, par suite de la très faible température de liquéfaction (≈ 20 K) de l'hydrogène, sa liquéfaction consomme $1/3$ de son énergie. De plus, des pertes d'hydrogène de l'ordre de 50 % se produisent lors du transfert de l'usine de liquéfaction vers les utilisateurs. Enfin, la réalisation de Dewar adaptée au véhicule électrique n'est pas aisée à de faibles coûts.

* hydrogène encapsulé dans des microbilles de verre (5 à 100 μm de diamètre). De l'ordre de 5,5 à 6 % en poids d'hydrogène peuvent être encapsulés en chauffant les microbilles à 300°C sous 500 bars. Par refroidissement à température ambiante, on supprime la diffusion de l'hydrogène à travers la paroi de verre. Il suffit ensuite de réchauffer les billes à 250°C pour récupérer l'hydrogène. Cette méthode, apparemment très attractive, se heurte cependant à un certain nombre de difficultés : pressions élevées pour encapsuler l'hydrogène, température relativement élevée pour le récupérer,...

* hydrogène adsorbé à basse température sur des cryoadsorbants (charbon actif, silicagel,...). Avec des charbons actifs de grande aire spécifique (1250 m^2/g), on peut adsorber, à 77 K (azote liquide) et 40 bars, de l'ordre de 6,8 % en poids d'hydrogène. Ce procédé semble intéressant, d'autant plus que les cryoadsorbants ont un faible coût. Il nécessite cependant l'utilisation de Dewar à l'azote liquide.

* hydrures métalliques. De nombreux métaux et alliages réagissent de manière réversible avec l'hydrogène pour former des hydrures. Les phases obtenues relâchent leur hydrogène dans des domaines de température et pression bien déterminés. Une étude thermodynamique des diagrammes pression-température-composition permet de sélectionner les hydrures utiles (pressions et température de dissociation dans les limites usuelles). Là encore, la quantité d'hydrogène stocké est trop faible par rapport au poids d'hydrure (quelques %, par ex. 1,37 % pour l'hydrure LaNi_5H_7 et 1,75 % pour FeTiH_2). De plus, les métaux de transition utilisés coûtent relativement chers. Cependant, le stockage dans des hydrures métalliques est la meilleure solution du point de vue sécurité (bien meilleure que l'essence).

- composés hydrogénés. De nombreux composés chimiques, inorganiques ou organiques, contiennent un nombre important d'atomes d'hydrogène que l'on peut récupérer par craquage ou par réformage. Les plus intéressants au point de vue stockage de l'hydrogène sont les composés de faible masse moléculaire. Citons les combustibles hydroazotés (l'ammoniac NH_3 stocke 17,6 % en poids d'hydrogène, tandis que l'hydrazine N_2H_4 en stocke 12,5 %), les hydrocarbures (le méthane, qui constitue le composant principal du gaz naturel, stocke 25 % en poids d'hydrogène, tandis que l'octane, représentatif de l'essence, en stocke 15,8 %), et les alcools légers (le méthanol CH_3OH permet de stocker 12 % d'hydrogène).

Les composés hydrogénés apparaissant donc comme le meilleur moyen de stocker l'hydrogène, et ce d'autant plus que pour la plupart d'entre eux, qui sont liquides à température ambiante et pression

atmosphérique, on peut remplir le réservoir à combustible à la pompe, à condition que le circuit de distribution existe. Un tel circuit serait facile à mettre en place pour des alcools, tel que le méthanol. Cependant, la difficulté essentielle réside en la production de gaz riche en hydrogène, et exempt d'impuretés qui pourraient empoisonner les catalyseurs d'électrodes (Soufre dans les hydrocarbures, CO issu du réformage,...). Le réformage à l'eau, suivi de la réaction de gaz à l'eau, se produit à des températures plus ou moins élevées selon la nature du combustible (700 à 800°C pour les hydrocarbures, 600°C pour l'ammoniac, 200°C pour le méthanol).

V - PILES A COMBUSTIBLE POUR VEHICULE ELECTRIQUE

L'intérêt essentiel des piles à combustible, comme source d'énergie électrique, par rapport aux accumulateurs, en particulier par rapport à l'accumulateur au plomb, réside dans leur grande densité d'énergie (en Wh/kg et Wh/dm³). Cela apparaît très clairement dans les diagrammes de Ragone (20) donnant la puissance spécifique (W/kg) en fonction de la densité massique d'énergie (Wh/kg) pour différents générateurs électriques, selon la vitesse horaire du véhicule (40 à 100 km/h) et l'autonomie escomptée (40 à 640 km) (Fig. 6). D'après le diagramme, il est clair que seules les piles à combustible atteignent les performances des moteurs à combustion interne ("Internal Combustion Engine" ou ICE sur le diagramme), et ce d'autant plus que les performances des piles PEMFC ont été fortement améliorées depuis 10 ans (puissance spécifique multipliée par un facteur d'au moins 5, ce qui remonte le diagramme des piles H₂/air, juste en dessous du diagramme des ICE).

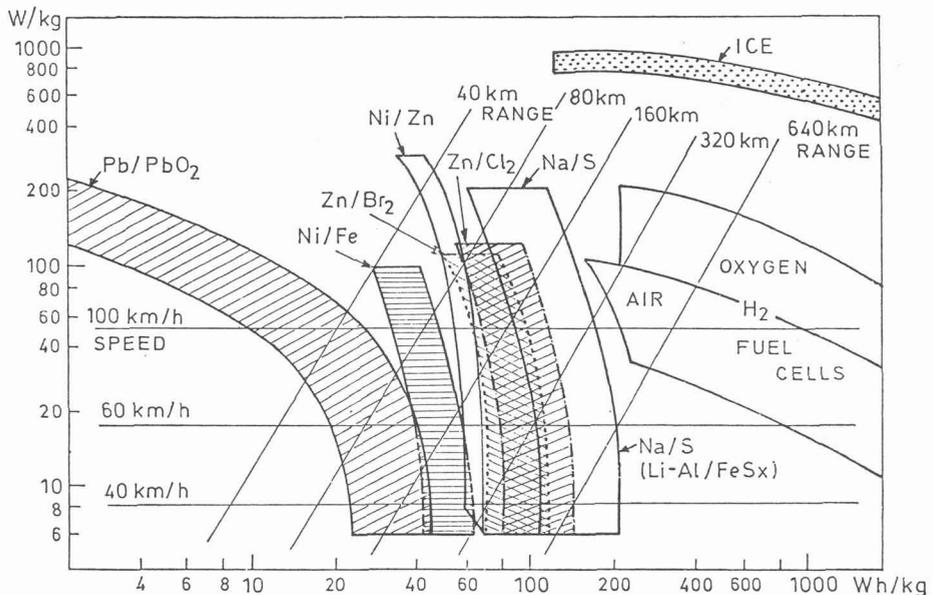


Figure 6 : Diagramme de Ragone.

Des études américaines, menées dans les années 1970-1980, ont permis de définir les caractéristiques essentielles d'une pile de 20 kW pour un véhicule de tourisme (X-car de General Motors avec 5 passagers) (21). Les piles acides (PAFC, PEMFC) ont été essentiellement retenues, permettant ainsi le rejet du gaz carbonique produit, à côté de l'hydrogène, lors du réformage de combustibles hydrocarbonés. Le méthanol a été préféré comme combustible, par suite de sa grande densité d'énergie et de sa facilité de réformage (à 200°C avec un catalyseur Cu/ZnO). Les caractéristiques des piles développées par UTC (PAFC) et General Electric (SPEFC) sont données dans le Tableau IV.

Tableau IV - Caractéristiques d'une pile de 20 kW pour véhicule électrique.

Type de pile	SPEFC de G.E.	PAFC de U.T.C.
Poids pile/véhicule (kg)	150/1250	250/1450
Volume pile (dm ³)	120	200
Surface des électrodes (m ²)	5,6	8,3
Température de fonctionnement (°C)	0 à 100	120 à 180
Quantité de platine (mg/cm ²)	8	0,5
Tension de cellule (V)	0,72	0,85
Densité de courant (mA/cm ²)	500	300
Densité de puissance (mW/cm ²)	360	250
Puissance maximum (kW)	66	60
Rendement énergétique (avec CH ₃ OH)	0,51	0,57
Temps de mise en route (mn)	0	5
Accélération de 0 à 80 km/s (s)	12	15

Les piles alcalines (AFC) ont été considérées de longues dates comme une source d'énergie idéale pour le véhicule électrique, notamment après les travaux de Kordesh chez Union Carbide (12) (cf. partie II). Elles ont l'avantage de fonctionner à la température ambiante, avec une grande densité de puissance, un faible coût par suite de l'absence de métaux précieux dans les catalyseurs d'électrodes (Tableau V).

Tableau V - Caractéristiques des différentes piles à combustible envisagées pour le véhicule électrique.

Type de pile	PAFC	AFC	PEMFC
Densité de courant (mA/cm ²)	300	400	700
Tension de cellule (V)	0,65	0,75	0,60
Densité de puissance (mW/cm ²)	195	300	420
Température de fonctionnement (°C)	200	80	150
Rendement énergétique (%)	43	47	40
Quantité de platine (mg/cm ²)	0,75	-	1
Temps de mise en route (mn)	10	5	10
Durée de vie (h)	10000	5000	10000

ELENCO, à Mol (Belgique), a développé des piles alcalines de quelques dizaines de kW pour un bus électrique. Cependant, les piles AFC nécessitent de l'hydrogène exempt de CO₂ (ce qui exclut les gaz de réformage d'hydrocarbures ou d'alcools), et de l'air purifié des traces de CO₂ qu'il contient. Pour ces raisons, elles semblent actuellement abandonnées pour une utilisation véhicule électrique.

Les progrès récents dans la technologie des piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), résultant en particulier de la mise au point de nouvelles membranes par Dow Chemicals, ont porté les caractéristiques de ces piles à des niveaux tels, qu'il est d'ores et déjà possible de les installer dans un véhicule électrique (Tableau VI) (22).

Tableau VI - Caractéristiques d'une pile PEMFC de 20 kW pour un véhicule automobile (5 passagers).

Caractéristiques électriques	Nominale	Pic
Tension de cellule (V)	0,75	0,5
Densité de courant (A/cm ²)	0,4	1,8
Densité de puissance (W/cm ²)	0,3	0,9
Puissance totale (kW)	20	60
Tension nominale (V)	100	
Dimensions (pour 133 cellules)		
Surface active (cm ²)	500	(25 cm de diamètre)
Surface totale (cm ²)	1000	(35 cm de diamètre)
Epaisseur (cm)	0,5 (cellule)	75 (totale)
Volume (m ³)	0,072	
Masse (kg)	75	100 kg (totale)
Densité d'énergie*	200 W/kg	200 W/dm ³

* pour la pile complète et ses accessoires (y compris le compresseur d'air, mais exclu le réservoir de combustible).

Tous les types de piles précédentes, envisagées pour le véhicule électrique, utilisent de l'hydrogène plus ou moins pur (traces de CO, de CO₂,...) comme combustible, si bien que le problème du stockage de l'hydrogène est un point crucial (cf. partie IV). Une des meilleures solutions pour éviter le stockage de l'hydrogène est l'utilisation d'une pile fonctionnant par combustion directe du combustible. Parmi tous les combustibles envisagés (hydrocarbures, alcools, hydrazine,...), seul le méthanol est à la fois suffisamment réactif et suffisamment attractif pour justifier des recherches approfondies sur la pile à méthanol à combustion directe (DMFC) (4), tandis que les espoirs suscités par l'utilisation directe des hydrocarbures (essence) ont été réduits à néant, par suite de leur très faible réactivité électrochimique (23).

Pour terminer, cet article présentera plus en détails les deux types de piles (PEMFC et DMFC) qui pourraient équiper, à plus ou moins longue échéance, un véhicule électrique.

V-1 - Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

C'est une pile à combustible hydrogène/air dont l'électrolyte est un solide conducteur protonique. Différents composés minéraux ($Zr(HPO_4)_2$, $ZrHPO_4$, mordénite d'étain,...), organo-minéraux, (ormolyte,...) ou organiques (Nafion,...) ont été considérés. L'intérêt essentiel de ce type de technologie est sa simplicité et sa compacité, par suite d'un assemblage tout solide des deux électrodes catalytiques pressées sur la membrane (épaisseur de cellule de l'ordre de 0,3 à 0,5 cm) (Fig. 7).

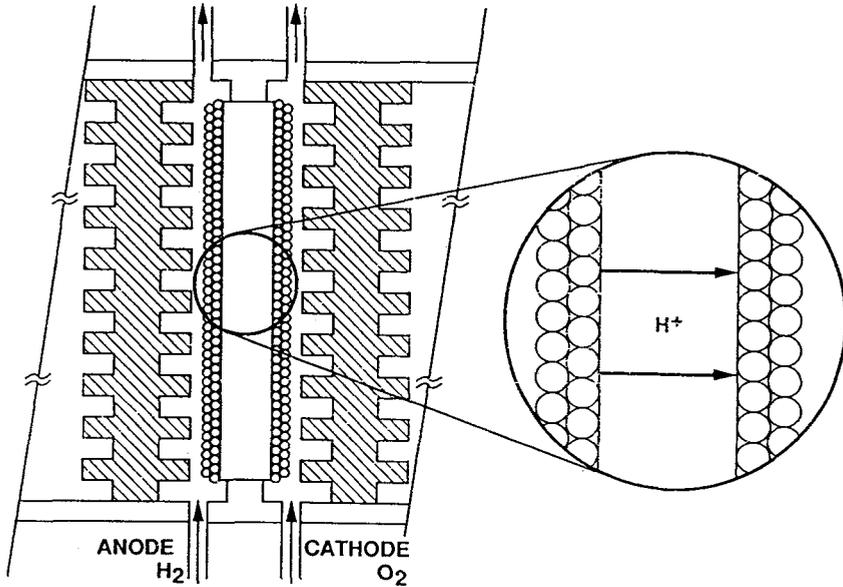


Figure 7 : Principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Le développement des membranes Nafion (Nafion 117) et la mise au point de nouvelles membranes (Dow Chemicals) ont permis aux PEMFC de faire des progrès considérables. En effet, ces membranes perfluorosulfonées, qui ont une structure voisine de celle du Teflon (Schéma 1), possèdent une grande résistance mécanique, et une grande stabilité chimique, même au contact d'agents agressifs. Leur conductivité à température ambiante est bonne (de l'ordre de $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), si bien que leur résistance spécifique est faible ($0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une épaisseur de $100 \mu\text{m}$). Les caractéristiques courant-tension d'une cellule élémentaire avec deux électrodes de platine déposé sur charbon actif (par ex. électrodes E-Tek, contenant $0,45 \text{ mg de Pt par cm}^2$) sont excellentes, en particulier avec la membrane Dow (2 A/cm^2 à $0,6 \text{ V}$) (Fig. 8) (24).

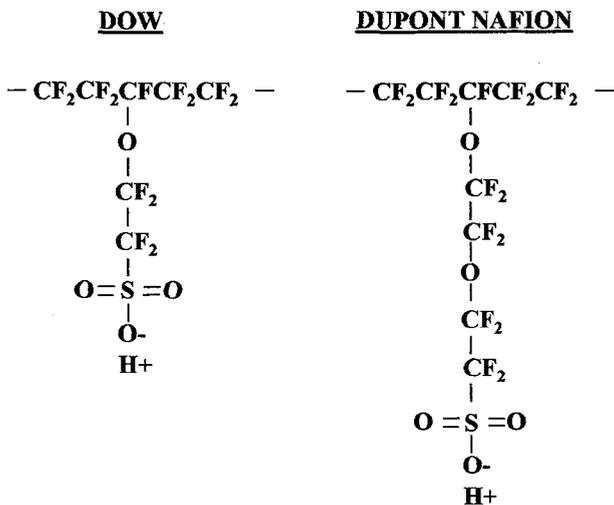


Schéma 1 : Structure des membranes polymères Dow et Nafion.

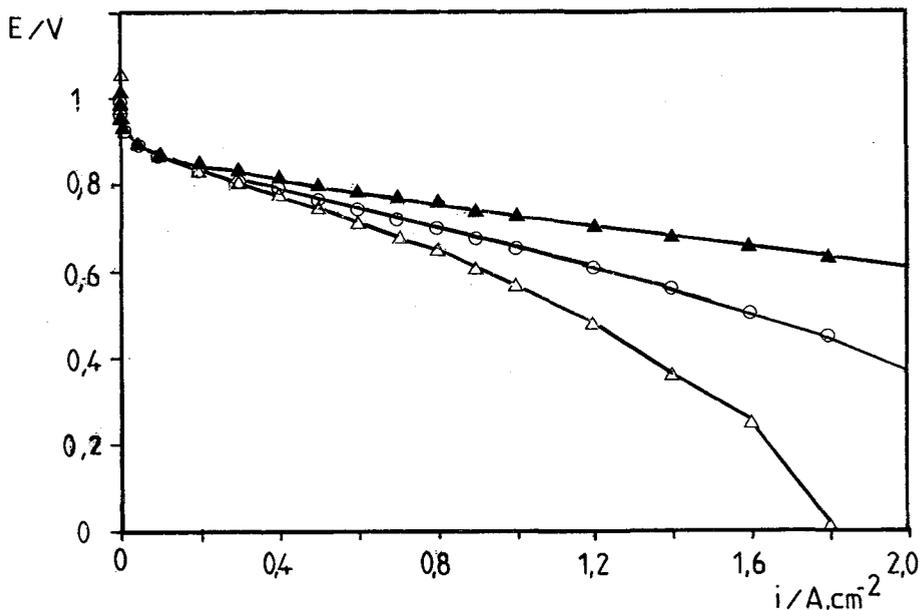


Figure 8 : Caractéristiques courant-tension d'une cellule élémentaire PEMFC avec différentes membranes de différentes épaisseurs e : \blacktriangle membrane Dow ($e = 125 \mu m$) ; \triangle Nafion 117 ($e = 175 \mu m$) ; \circ Nafion 117 ($e = 100 \mu m$).

Les progrès réalisés avec ce type de pile sont tels, que la Société Ballard, à Vancouver (Canada), a réalisé des prototypes de piles à membrane, de quelques kW et de taille raisonnable (par exemple $0,3 \times 0,3 \times 0,3 m^3$ pour le prototype MK5 de 2 kW comportant 20 cellules élémentaires) (13). Ces prototypes sont en cours d'essai par plusieurs constructeurs automobiles (GM, Siemens, Mitsubishi,...). De plus, la

Société Ballard a démarré, en Novembre 1990, un programme de démonstration d'un bus de transit de 21 passagers (Modèle RE-32 de la "National Coach Corporation"), dont le moteur électrique, d'une puissance de 90 kW, et les auxiliaires, notamment un compresseur d'air de 20 kW, sont alimentés par 24 piles Ballard de 5 kW (Fig.9). Ce bus, en opération depuis Mars 1993, embarque 22 kg d'hydrogène pur, stockés sous 250 bars dans des bouteilles de matériaux composites (fibre de verre/aluminium), ce qui lui donne une autonomie de 150 km, à une vitesse maximale de 70 km/h. La deuxième phase du projet (Avril 1993-Septembre 1995) concerne la démonstration d'un bus hybride de 40 passagers, d'une autonomie de 280 km, associant une batterie de piles à combustible (120 kW) et une batterie d'accumulateurs (60 kW).

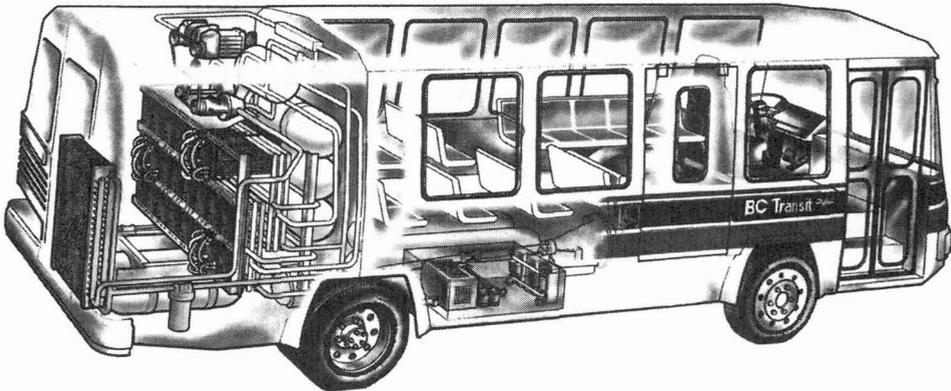


Figure 9 : Bus de transit alimenté par une batterie de piles PEMFC Ballard de 120 kW.

V-2 - Pile à méthanol à combustion directe (DMFC)

Le principe de la pile à méthanol à combustion directe est illustré sur la Figure 10 (25).

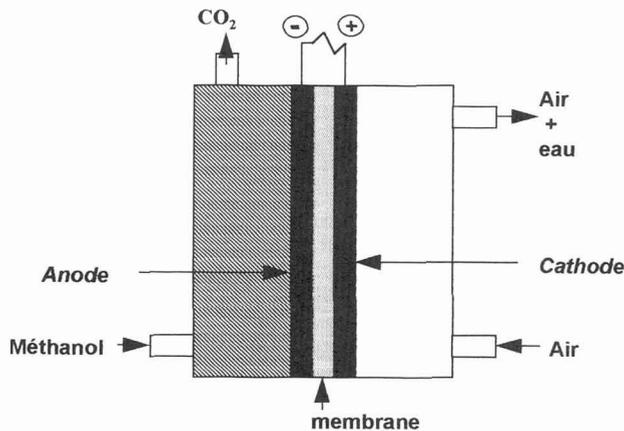
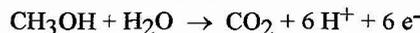
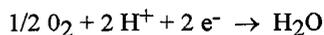


Figure 10 : Principe d'une pile à méthanol à combustion directe.

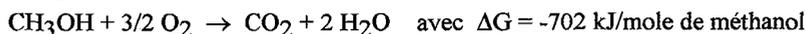
Les réactions électrochimiques impliquées sont, à l'anode :



et à la cathode :



si bien que la réaction globale correspond à l'oxydation chimique du méthanol :



La f.é.m. à l'équilibre thermodynamique de la pile est alors :

$$E_{\text{eq}} = -\frac{\Delta G}{6F} = \frac{702 \times 10^3}{6 \times 96500} = 1,21 \text{ V}$$

et la densité d'énergie correspondante est (en kWh/kg) :

$$W = \frac{(-\Delta G)}{3600 \times M} = \frac{702}{3600 \times 0,032} = 6,09 \text{ kWh / kg}$$

(où M est la masse molaire du méthanol) à condition que la réaction d'oxydation en CO_2 soit totale.

Un milieu électrolytique acide (acide sulfurique 3 M, méthanol 1 M) a été choisi afin de rejeter le gaz carbonique produit par la combustion totale du méthanol. La pile fonctionne à 60°C pour éviter une pression de vapeur du méthanol trop élevée (la température d'ébullition du méthanol est de 65°C à la pression atmosphérique).

En milieu acide, les seuls électrocatalyseurs pour oxyder le méthanol, qui soient suffisamment actifs et stables dans le milieu, sont constitués d'alliages métalliques à base de platine. Un grand nombre de systèmes bimétalliques ont été envisagés, parmi lesquels les systèmes Pt-Ru et Pt-Sn permettent d'accroître de manière importante l'activité électrocatalytique (26).

La pile étudiée par Shell Research Limited utilise comme catalyseur de l'anode à méthanol, un alliage Pt/Ru (de composition 70 at. % Pt) déposé sur du papier carboné, et comme catalyseur de la cathode à air, un chélate d'iridium (27). Les performances de la pile sont illustrées sur la Figure 11, donnant sa force électromotrice et sa densité de puissance, en fonction de la densité apparente de courant.

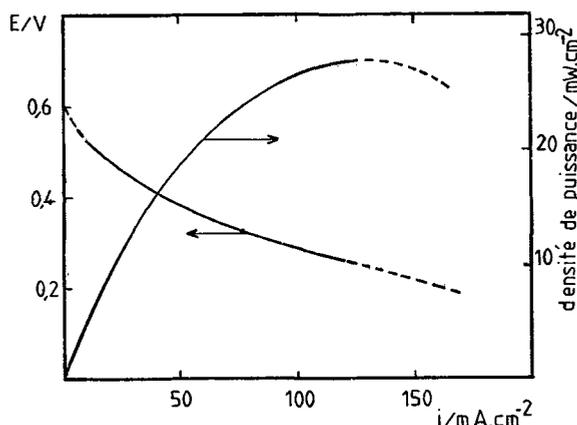


Figure 11 : Force électromotrice, et densité de puissance en fonction de la densité de courant pour une pile à méthanol (d'après réf.27).

Les performances, bien qu'intéressantes (80 mA/cm^2 à $0,3 \text{ V}$), sont cependant actuellement trop faibles, notamment la densité de puissance maximum (25 mW/cm^2). De plus, la quantité de métal précieux employée (quelques centaines de grammes par kW) interdit toute commercialisation d'une telle pile. Il faudrait donc augmenter substantiellement les densités de courant (d'un facteur 2 à 5), tout en diminuant la quantité de métal précieux (au moins d'un facteur 10) par une meilleure dispersion du catalyseur, pour atteindre des caractéristiques industriellement intéressantes. Cela est illustré sur la Figure 12 donnant comparativement les caractéristiques courant-tension des électrodes à hydrogène, à méthanol, et à oxygène. Les faibles performances de la pile proviennent essentiellement des surtensions trop élevées ($\eta \approx 0,4$ à $0,5 \text{ V}$) de l'électrode au méthanol. Cela conduit de nouveau à des problèmes fondamentaux d'électrocatalyse : mécanismes réactionnels, fonctionnement de catalyseurs bi- ou pluri-métalliques, interactions métal-support, mode de préparation et de dispersion des catalyseurs,... (28) (29).

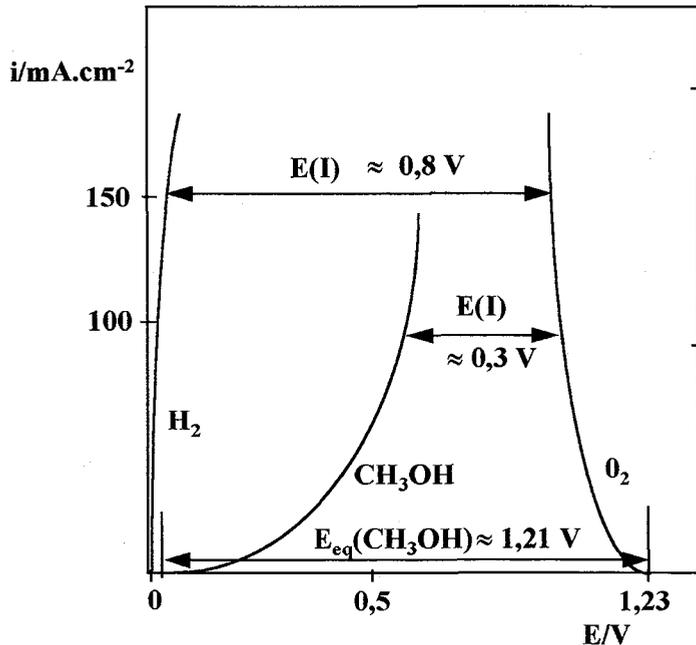


Figure 12 : Caractéristiques courant-tension d'une pile à méthanol.

Cependant, des progrès substantiels ont été réalisés ces dernières années, notamment dans le cadre de recherches effectuées sous l'égide des Communautés Européennes (30). Les mécanismes réactionnels et le rôle catalytique de l'électrode ont été mieux compris, grâce à l'utilisation conjointe de méthodes spectroscopiques "in situ" (en particulier la Spectroscopie Infrarouge de Réflexion), et de techniques analytiques "en ligne" (chromatographies liquide et gazeuse). Les intermédiaires adsorbés réactifs et poisons ont pu être identifiés (Schéma 2) et il en ressort clairement que l'espèce $(*\text{CHO})_{\text{ads}}$ joue un rôle clé dans l'orientation du mécanisme, soit vers une réaction totale en CO_2 , soit vers un blocage des sites

catalytiques de l'électrode par l'espèce poison CO_{ads} (31). La dispersion de métaux catalytiques (Pt et alliages de platine) au sein de structures conductrices convenables, et l'augmentation de la température conduisent à des performances améliorées (Figure 13) : 300 mA/cm^2 à 75°C et $0,5 \text{ V/RHE}$ avec un alliage ternaire Pt/Ru/Sn, contenant $2,8 \text{ mg Pt par cm}^2$, et courants limites de 1 A/cm^2 avec une nouvelle membrane protonique (32).

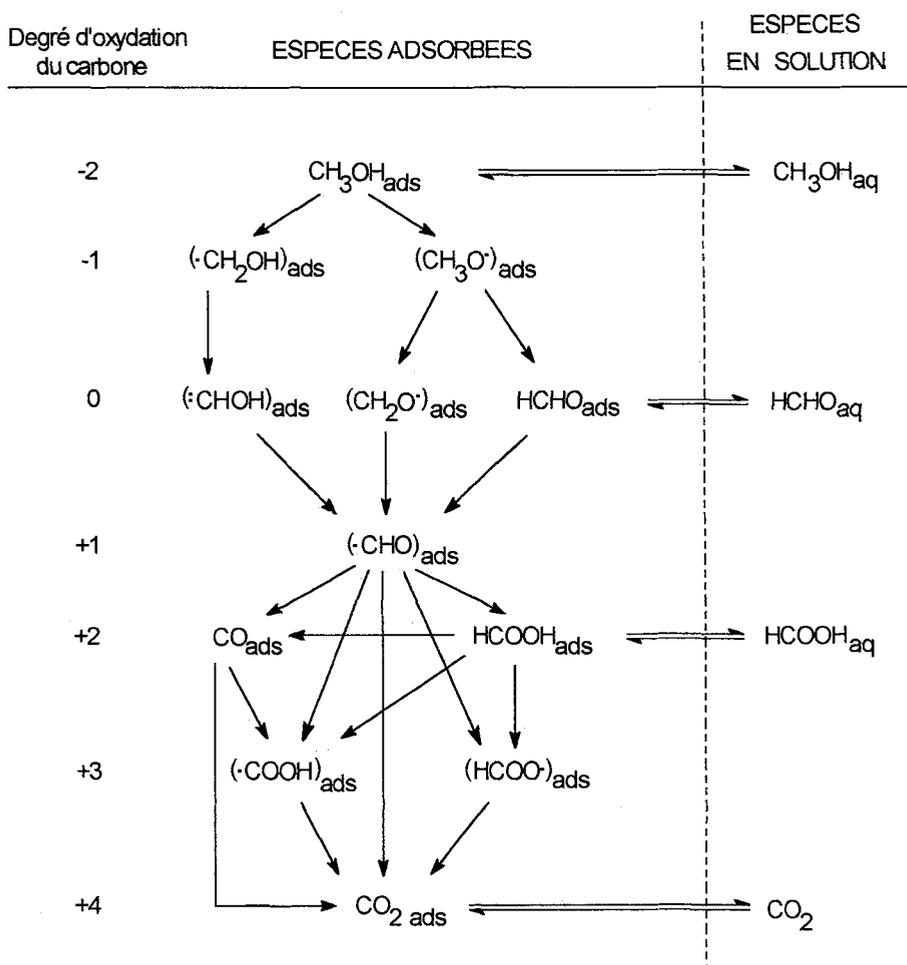


Schéma 2 : Mécanismes réactionnels détaillés de l'oxydation électrocatalytique du méthanol.

Ces nouvelles structures d'électrodes permettent également d'augmenter notablement le taux de conversion (95 à 98 % de CO_2), comme il ressort des analyses chromatographiques effectuées au cours d'électrolyses prolongées du méthanol (Figure 14). Les autres produits de réaction détectés sont essentiellement de l'acide formique (3 à 5 %) et des traces d'aldéhyde formique.

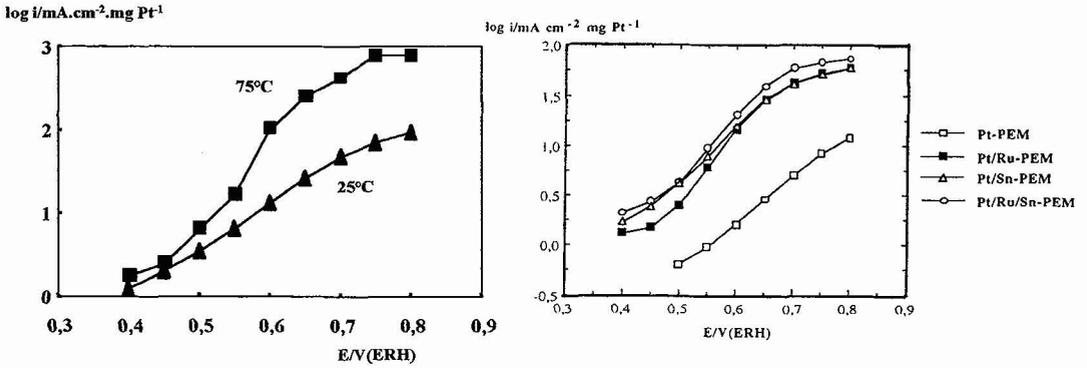


Figure 13 : Courbes intensité-potential d'une électrode à méthanol (dispersion des catalyseurs à base de platine au sein d'une membrane protonique).

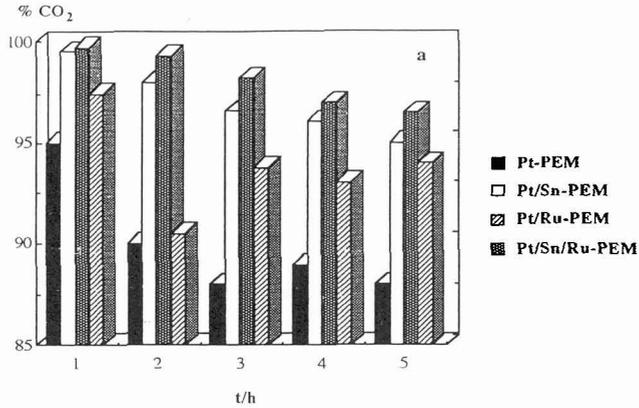


Figure 14 : Evolution de la fraction de CO_2 produit au cours d'électrolyses prolongées du méthanol sur électrodes plurimétalliques dispersées sur membrane Nafion.

Les quantités de métaux précieux utilisés ont par ailleurs été fortement diminuées, comme on peut le voir sur le Tableau VII.

Tableau VII : Evolution des densités de puissance et des charges en platine de piles méthanol/air.

	1960-1970 (ESSO)	1982 Glazebrook (SHELL)	1984 HITACHI (Japon)	1987 Watanabe (Japon)	1993 URA 350 (Poitiers)
Puissance spécifique (en mW/cm^2)	22	25	24	50	66
Charge en platine (en mg/cm^2)		10	7,2	1	1
Puissance par g de platine (W/g)		2,5	3	50	66

VI - CONCLUSIONS

Après cette revue des différents types de piles à combustible, il apparaît clairement que la pile hydrogène/air à électrolyte polymère solide (membrane échangeuse de protons) est la mieux placée pour une application au véhicule électrique, tant par ses performances techniques élevées (densité de puissance > 200 W/kg, compacité, robustesse), que par son état d'avancement. Cependant, le problème du stockage de l'hydrogène à bord du véhicule n'est pas entièrement résolu, et seules des bouteilles sous pression (bien que le rapport masse hydrogène stocké/masse de la bouteille soit faible) apparaissent être actuellement la solution la plus simple à mettre en oeuvre.

Dans un avenir plus lointain, la pile à méthanol à combustion directe permettrait de résoudre le problème du stockage du combustible. Cette pile pourrait constituer un générateur idéal pour le véhicule électrique, à condition que ses performances soient notablement augmentées. Il reste donc de sérieux efforts de recherches à faire dans ce domaine, surtout au niveau de l'électrocatalyse fondamentale, pour améliorer l'activité des catalyseurs et pour rendre la réaction plus complète vers l'oxydation en CO₂.

Si le platine apparaît être le meilleur électrocatalyseur en milieu électrolyte acide, il faudra encore augmenter son activité électrocatalytique par modification de ses propriétés superficielles par alliages, ou par dépôt en sous-tension d'adatoms. Cela devrait permettre de mettre au point des électrodes industrielles à plusieurs constituants, afin d'augmenter les densités de courant (donc les densités de puissance de la pile), tout en réduisant fortement l'empoisonnement des sites actifs, permettant ainsi d'obtenir un fonctionnement de plus longue durée. Il faudra également diminuer les quantités de métaux précieux utilisées, en améliorant la dispersion des masses catalytiques au sein de supports conducteurs convenables, afin d'abaisser les coûts de fabrication des piles.

En conclusion, on peut noter l'actualité de la pensée de Francis BACON, qui, lors de la Conférence Présentée le 23 mai 1978 à la Réunion de la Société Américaine d'Electrochimie à Seattle (Washington) pour l'obtention de la Médaille "Vittorio De Nora - Diamond Shamrock", a évoqué l'avenir des piles à combustible pour le véhicule électrique (33) : "It has always been the dream of many fuel cell enthusiasts that one day we could design complete fuel cell plants which could be used for propelling vehicles... I have always hoped that some entirely novel method for storing hydrogen would be discovered. Gaseous hydrogen is, I understand, already competitive on a cost basis with gasoline, especially if the increased efficiency of the fuel cell-electric motor combination over the I.C. engine is taken into account. Is there any hope that a greatly improved method of hydrogen storage, perhaps using a lightweight hydride, or some novel encapsulation technique, will be discovered in the future ? Or must this remain a dream ? Great advances would also have to take place in fuel cell design ; but I like to think that fuel cells are still in their early stages of development, and every year we hear of reductions in weight, volume, and cost. The ion-exchange membrane cell would appear to be specially attractive for mobile applications, having no free electrolyte. Perhaps the methanol/air fuel cell will prove to be the answer in the future for transport".

REMERCIEMENTS

Les Travaux sur les piles à alcool ont été soutenus par différents organismes de recherches français (ADEME, DRET, PIRSEM,...) et européens (DGXII de la CCE) auxquels nous sommes très reconnaissants.

REFERENCES

- (1) B.D. McNICOL et D.A.J. RAND (Eds.), *Power Sources for Electric Vehicles : Studies in Electrical and Electronic Engineering*, vol. 11, Elsevier, Amsterdam (1984).
- (2) J. O'M. BOCKRIS et S. SRINIVASAN, *Fuel Cells : their electrochemistry*, McGraw Hill Book Co., New York (1969).
- (3) K.R. WILLIAMS, *An Introduction to Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam (1966), chap.6, p. 109.
- (4) B.D. McNICOL, *Direct Methanol/Air Systems*, dans Réf. 1, chap. 8, p. 807.
- (5) W.R. GROVE, *Phil. Mag.*, 14 (1839) 127 ; 15 (1839) 287.
- (6) W.R. GROVE, *Phil. Mag.*, 21 (1842) 417.
- (7) W.W. JACQUES, *Harper's Magazine*, 94 (1896) 114.
- (8) F.T. BACON, *BEAMA Journal*, 6 (1954) 61.
- (9) F.T. BACON, *Electrochim. Acta*, 14 (1969) 569.
- (10) E.W. JUSTI et A.W. WINSEL, *Cold Combustion Fuel Cells*, Steiner, Wiesbaden (1962).
- (11) H.K. IHRIG, 11th Annual Earthmoving Industry Conference, SAE, Paper n°S-253, Illinois (1960).
- (12) K.V. KORDESH, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 812.
- (13) K. PRATER, *J. Power Sources*, 29 (1990) 239.
- (14) M. DELABARRE, R. FAUROUX et H. CURIEN, *Programme de Recherches et de Développement pour l'Innovation et la Technologie dans les Transports Terrestres (PREDIT)*, Mai 1991.
- (15) P. ZEGERS (Ed.), *Proceeding of the CEC-Italian Fuel Cell Workshop*, Taormina (Italie), Juin 1987.
- (16) B.V. TILAK, R.S. YEO et S. SRINIVASAN, *Electrochemical Energy Conversion and Storage*, dans "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E Yeager et R.E. White (Eds.), vol. 3, Plenum Press, New York (1981).
- (17) C. LAMY, B. BEDEN et J.-M. LEGER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1985) 421.
- (18) R. WOODS, *Chemisorption at electrodes*, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard (Ed.), vol.9, chap.1, Marcel Dekker, New York (1976).
- (19) E.J. TAYLOR et S. SRINIVASAN, *Alkaline Fuel Cells*, dans Réf. 1, chap. 8.3, p.839.
- (20) K.V. KORDESH, *Power Sources for Electric Vehicles*, dans "Modern Aspects of Electrochemistry", J. O'M. Bockris et B.E. Conway (Eds.), vol.10, chap.7, Plenum Press, New York (1975), p.339.
- (21) F. Mc LARNON, *Technology base research Project for Electrochemical Energy Storage*, Rapport LBL-14305, Juin 1982.
- (22) R.A. LEMONS, *J. Power Sources*, 29 (1990) 251.
- (23) E.J. CAIRNS, dans "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", C.W. Tobias (Ed.), vol.8, Wiley-Intersciences, New York (1971).

- (24) S. SRINIVASAN, D.J. MANKO, H. KOCH, M. ENAYETULLAH et A.J. APPLEBY, *J. Power Sources*, 29 (1990) 367.
- (25) D.S. CAMERON, G.A. HARDS, B. HARRISON et R.J. POTTER, *Platinum Met. Rev.*, 31 (1987) 173.
- (26) M.P.P. JANSSEN et J. MOOLHUYSEN, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 869.
- (27) R.W. GLAZEBROOK, *J. Power Sources*, 7 (1982) 215.
- (28) J.-M. LEGER et C. LAMY, The direct oxidation of methanol at Pt based catalytic electrodes : what is new since 10 years ? *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94 (1990) 1021.
- (29) C. LAMY et J.-M. LEGER, Mechanistic studies of the electrooxidation of small organic molecules, *Proceedings of the workshop on Direct Methanol Air Fuel Cells*, A.R. Landgrebe, R.K. Sen et D.J. Wheeler (Eds.), *The Electrochemical Society*, vol. 92-14 (1992) 111.
- (30) C. LAMY et J.-M. LEGER, *Rapports de Contrat JOULE n° EN3E-0071-F (Décembre 1989) et JOUE-0037-C (Août 1993)*.
- (31) B. BEDEN, C. LAMY et J.-M. LEGER, Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes, dans "*Modern Aspects of Electrochemistry*", J.O'M. Bockris, B.E. Conway et R.E. White (Eds.), vol.22, *Plenum Press*, New York (1992), chap.2, p.97.
- (32) G. MELI, J.-M. LEGER, C. LAMY et R. DURAND, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 197.
- (33) F.T. BACON, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 7C.