

Les piles à combustible

Cours de 5^{ème} année

EPF

Plan du cours

1. Notions d'électrochimie
2. Présentation générale des piles à combustible
3. Les différents types de piles
4. Le système pile à combustible et ses sous-systèmes
5. Fonctionnement d'une pile
6. Modèles
7. Les applications
8. Point de vue énergétique
9. Point de vue environnemental
10. Point de vue économique

1. Notions d'électrochimie

1. Les systèmes électrochimiques
2. La pile électrochimique
3. La réaction d'oxydoréduction
4. Équilibre chimique et potentiel redox



Batterie d'accumulateurs



Pile de Volta

Les systèmes de conversion électrochimique

1. Notions d'électrochimie

Énergie chimique → Énergie électrique

Piles et piles à combustible

Énergie électrique → Énergie chimique

Électrolyseurs

Énergie électrique ↔ Énergie chimique

Batteries d'accumulateurs, piles rechargeables

Autre différence : le stockage de l'énergie

Interne : piles, batteries

Externe : piles à combustible, électrolyseurs

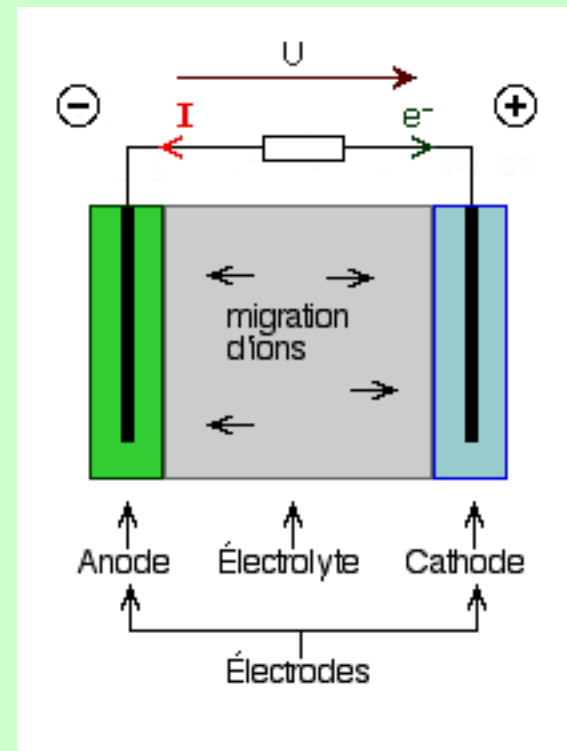
La pile électrochimique

1. Notions d'électrochimie

- Un circuit électrique
- Un circuit ionique :
l'électrolyte
- Deux **électrodes** :
 - Anode (borne -)
 - Cathode (borne +)

D'où provient l'énergie ?

Des matériaux mis en présence au niveau des électrodes



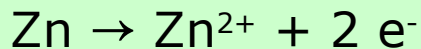
La pile électrochimique

1. Notions d'électrochimie

Réaction d'oxydo-réduction aux électrodes

Exemple : *La pile Daniell*

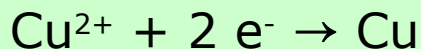
- **Anode**



Oxydation

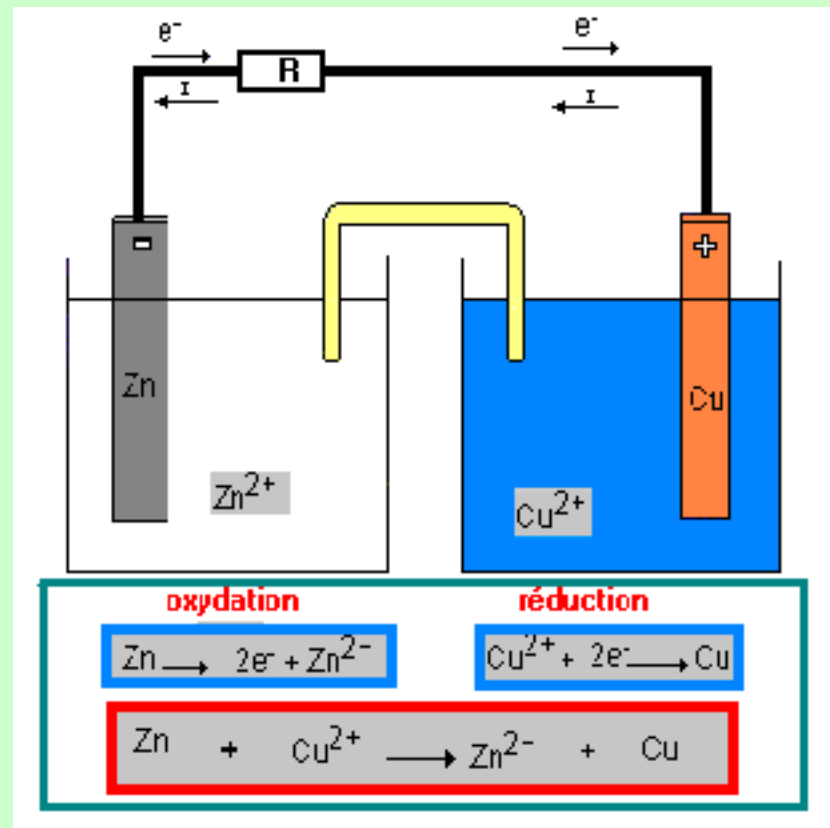
Zn = le réducteur

- **Cathode**



Réduction

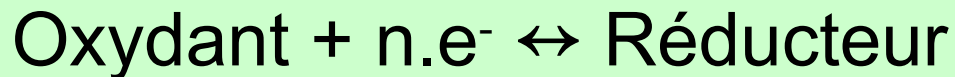
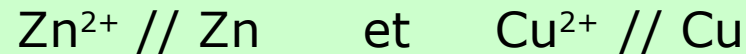
Cu^{2+} = l'oxydant



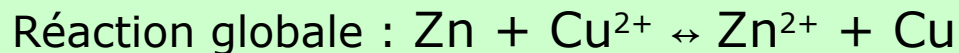
Oxydo-réduction

1. Notions d'électrochimie

Chaque demi-réaction fait intervenir un couple oxydant-réducteur :



Oxydation et réduction sont deux phénomènes indissociables car il n'y a pas d'électron libre dans la nature.



Simultanément, création d'une différence de potentiel
Au cours de la réaction, il y a libération d'énergie.

Équilibre chimique et Potentiel redox

1. Notions d'électrochimie

Une réaction chimique spontanée sans apport d'énergie extérieure est **exoénergétique** (libération d'énergie).

Réactifs → Produits + Énergie

$\sum H_{\text{réactifs}} \rightarrow \sum H_{\text{produits}} + \text{Énergie}$

Cette chaleur libérée vaut donc :

$$\text{Énergie} = \sum H_{\text{réactifs}} - \sum H_{\text{produits}} = - \Delta H_{\text{réaction}}$$

Exemples : réaction de combustion, dissolution (soude/eau), etc.

Pour une réaction spontanée : $\Delta H_{\text{réaction}} < 0$

Équilibre chimique et Potentiel redox

1. Notions d'électrochimie

Dans une réaction d'oxydoréduction spontanée, l'énergie est libérée sous deux formes différentes :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = T \cdot \Delta S_{\text{réaction}} + \Delta G_{\text{réaction}}$$

$T \Delta S_{\text{réaction}}$: chaleur causée par les irréversibilités

$\Delta G_{\text{réaction}}$: énergie maximale convertible en électricité
(enthalpie libre)

Rendement thermodynamique :

$$\eta_{\text{thermodynamique}} = \frac{\Delta G_{\text{réaction}}}{\Delta H_{\text{réaction}}}$$
$$\eta_{\text{thermodynamique}} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S_{\text{réaction}}}{\Delta H_{\text{réaction}}}$$

Équilibre chimique et Potentiel redox

1. Notions d'électrochimie

Une réaction d'oxydoréduction est réversible, mais un seul sens est spontané.



$$H^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}} = - 152 \text{ kJ/mol}$$

$$G^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}} = - 147 \text{ kJ/mol}$$

$$H^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} = + 64 \text{ kJ/mol}$$

$$G^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} = + 65 \text{ kJ/mol}$$

(Enthalpies et enthalpies libres de formation standard, 1 bar, 298 K)

$$\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = - 216 \text{ kJ/mol} \text{ et } \Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = - 212 \text{ kJ/mol}$$

Mais ~~$\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$~~ car $\Delta G_{\text{réaction}} > 0$

Réaction impossible sans apport d'énergie (recharge de la pile)

Équilibre chimique et Potentiel redox

1. Notions d'électrochimie

Relation Enthalpie libre / Différence de potentiel

$$\Delta E = -\Delta G_{\text{réaction}} / (n \cdot F)$$

- ΔE : Différence de potentiel (V) des deux couples redox mis en jeu dans la réaction
- n : nombre d'électrons mis en jeu par la réaction considérée
- F (Constante de Faraday)
 - = charge électrique d'une mole d'électrons = $N_A \cdot e^-$
 - = 96 485 C / mol

- Pile de Daniell :

$$\Delta E^\circ = 212\,000 / (2 \times 96\,485) = 1,1 \text{ V}$$

Équilibre chimique et Potentiel redox

1. Notions d'électrochimie

Chaque couple redox a un **potentiel standard** : $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$

$E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ = différence de potentiel de la pile composée d'une électrode utilisant le couple ox/red et de l'Électrode Hydrogène Standard (EHS).

EHS : électrode *virtuelle* en platine plongée dans une solution de pH=0 et entourée de dihydrogène gazeux à la pression 1 bar.

Par convention, $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$

Conditions standards : P = 1 bar, T = 25 °C, concentration des solutions = 1 mol/l

Équilibre chimique et Potentiel redox

1. Notions
d'électrochimie

Quelques potentiels standards :

	Oxydant	E° (V)	Réducteur	
Très bon oxydant	Au^{3+}	1,50	Au	Très mauvais réducteur
	Cl_2	1,36	Cl^-	
	O_2	1,23	H_2O	
	Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}	
	O_2	0,68	H_2O_2	
	Cu^{2+}	0,34	Cu	
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,08	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	
	H^+	0	H_2	
	Fe^{2+}	-0,44	Fe	
	Zn^{2+}	-0,76	Zn	
	Al^{3+}	-1,66	Al	
	Na^+	-2,71	Na	
Très mauvais oxydant	Li^+	-3,05	Li	Très bon réducteur

Règle du gamma

Formule de Nernst :

$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + RT/nF \cdot \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$$

Avec :

- $E^{\circ}_{\text{ox/red}}$: potentiel standard du couple A/B (V)
- T : température (K)
- a_i : activité de l'espèce i :
 - concentration, pour les espèces en solution (mol/l)
 - pression partielle, pour les espèces en phase gazeuse
 - 1, pour les solides et pour le solvant (eau)

(À température ambiante (25°C), $RT/F \approx 0,026$)

- Le potentiel dépend donc de la température et des concentrations des réactifs

- Cette approche reste purement théorique. Les potentiels calculés donnent une idée du potentiel maximal pour une pile **ne débitant pas**.
- La différence de potentiel réelle est toujours inférieure en raison d'un grand nombre de phénomènes physiques intermédiaires liés :
 - Aux matériaux
 - À la géométrie
 - Au fonctionnement dynamique de la pile
 - À la cinétique chimique
etc.

2. Présentation générale

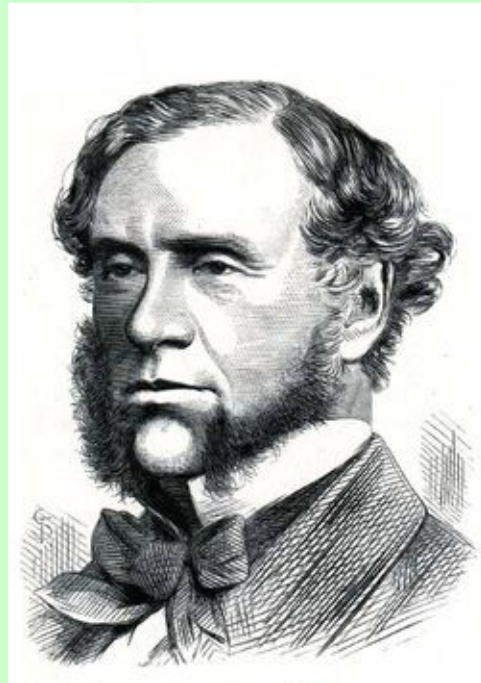
1. Histoire de la pile à combustible
2. Principe général

Histoire de la pile à combustible

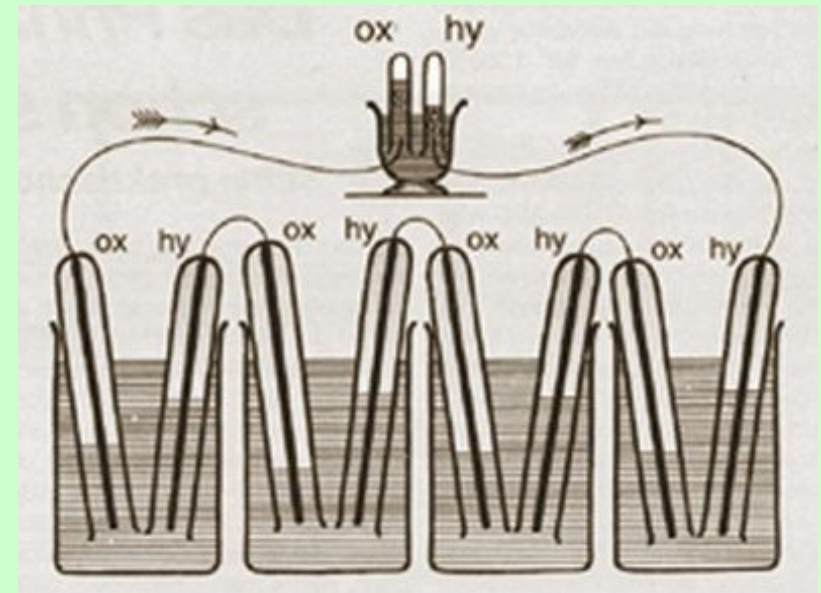
2.Présentation générale

Une technologie nouvelle ?

- **1800** : Pile d'Alessandro Volta
- **1839** : Pile à combustible de Sir William Grove (UK)
(prototypes H_2/O_2 en milieu acide sulfurique)



Sir W. Grove



La pile de Grove

Histoire de la pile à combustible

2.Présentation générale

- **1895** : Première PàCo de puissance (1,5 kW) par W. W. Jacques (pile charbon/air avec électrolyte KOH fondu à 450 °C) (100 mA/cm²)
- Années **1930** : Travaux de Francis Thomas Bacon (1902-1992) pile alcaline de quelques kW (prototype en 1953)
- Fin années **1950** : Programme spatial américain (NASA) réalisation de piles à électrolyte polymère solide (GE)
- Années **1960** : fabrication de piles alcalines par Pratt & Whitney pour les missions lunaires (Apollo)



Source : <http://chem.ch.huji.ac.il/~eugenik/history/bacon.html>

F. T. Bacon et sa pile de 5 kW

Histoire de la pile à combustible

2.Présentation générale



← La pile utilisée sur les missions Apollo

1967 - Programme Gemini (USA)

1977 - unité de 1 MW

1983 - unité de 4,5 MW (PAFC)

1987 - Développement des PEMFC

Début des années 1990

- premier prototypes de voitures particulières à PEMFC

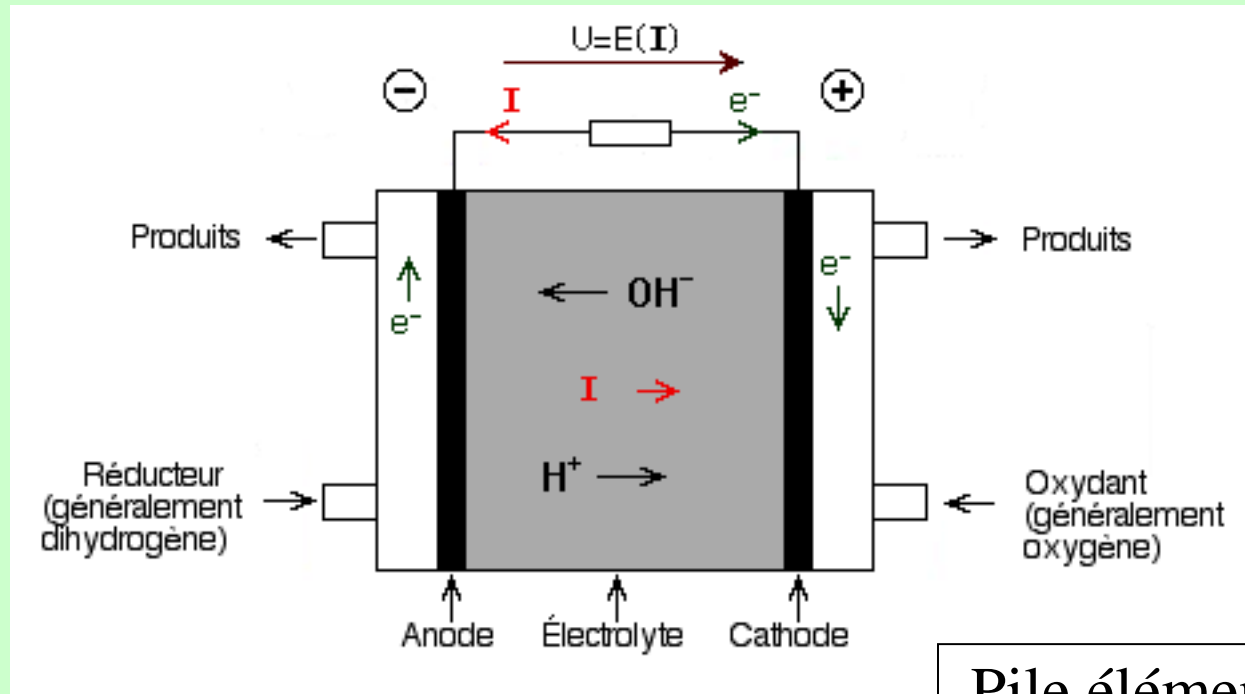


PEMFC →

Principe général

2.Présentation générale

La pile à combustible utilise des électrodes gazeuses.
Généralement, *dihydrogène et dioxygène*



Pile élémentaire

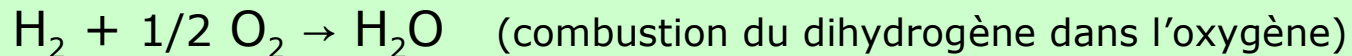
Principe général

2.Présentation générale

Cas particulier de la pile à hydrogène :

	Électrolyte acide	Électrolyte basique
Anode	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
Cathode	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

La réaction globale est :



$$\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ/molH}_2 \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ = -237 \text{ kJ/molH}_2$$

$$\text{D'où } \Delta E^\circ = \mathbf{1,23 \text{ V}}$$

Rendement thermodynamique (idéal):

$$\eta^\circ_{\text{thermodynamique}} = \Delta G^\circ_{\text{réaction}} / \Delta H^\circ_{\text{réaction}} = -237 / -285,8 = 83 \%$$

Spécificités de la pile à combustible

- C'est seulement un convertisseur (pas de stockage interne)
⇒ L'énergie chimique est stockée en dehors de la pile sous forme gazeuse ou liquide.
- Complexité pour faire se rencontrer les gaz, les électrons et les ions au niveau des électrodes
⇒ Solutions techniques complexes :
 - Nécessité de mettre en œuvre des catalyseurs pour accélérer la réaction (métaux rares)
 - Importance de la surface de contact, en taille et en qualité
 - Importance de la pureté des combustibles en entrée

Caractéristiques importantes :

- Les combustibles (état, nature, pureté)
- L'électrolyte (état, nature, acidité)
- Les catalyseurs (nature, quantité)
- La température de fonctionnement
- La tension (réelle) de la pile (ou cellule) élémentaire
- Le nombre de cellules élémentaires mises en série
- L'intensité maximale (dépend de la charge)
- Les rendements matière et énergie
- La surface de contact
- Le volume du système complet
- Le coût de fabrication

Principe général

2.Présentation générale

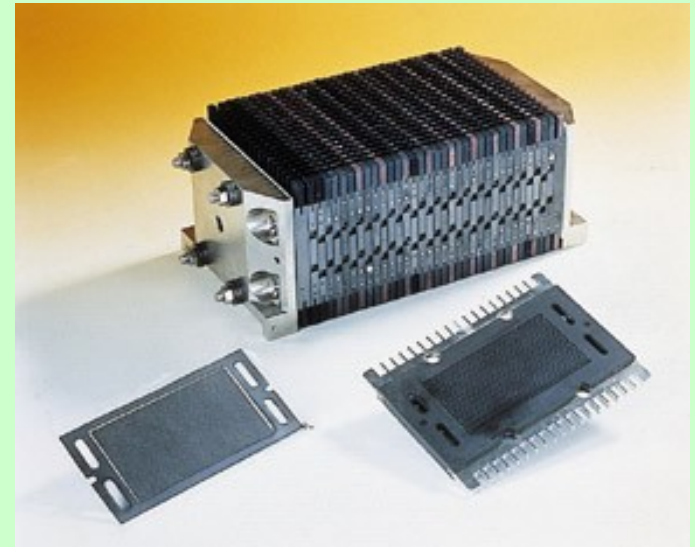
La pile est un empilement de N cellules élémentaires connectées en série : le « stack »

$$V_{\text{stack}} = N \cdot \Delta E$$

ΔE : force électromotrice aux bornes d'une cellule élémentaire

L'intensité est fonction de la charge. Elle est directement liée au débit d'hydrogène consommé, $F_{\text{H}_2}^{\text{élec}}$ (en mol/s)

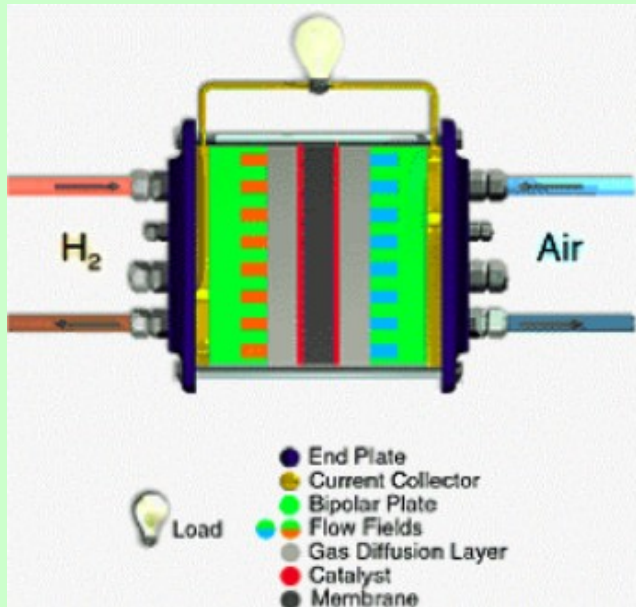
$$I_{\text{stack}} = 2 \cdot F \cdot F_{\text{H}_2}^{\text{élec}} / N \quad (F = 96\,485 \text{ C})$$



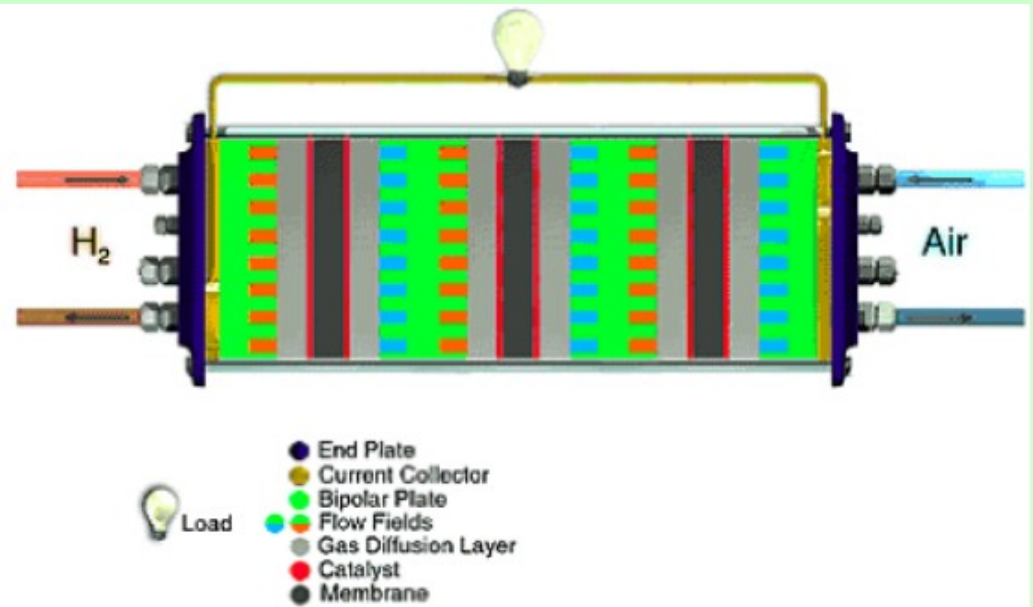
Principe général

2.Présentation générale

stack à 1 cellule



stack à 3 cellules



Exemple : une pile PEMFC

Principe général

2.Présentation générale

La puissance du stack est le produit $P_{\text{stack}} = V_{\text{stack}} \cdot I_{\text{stack}}$

Le rendement électrique théorique :

$$\eta_{\text{stack}}^t = \frac{\text{Puissance électrique fournie}}{\text{Puissance du combustible consommé}}$$

$$\eta_{\text{stack}}^t = P_{\text{stack}} / (F_{\text{H}_2}^{\text{élec}} \cdot \Delta_r H)$$

$$\eta_{\text{stack}}^t = \Delta E \cdot 2 \cdot F / \Delta_r H$$

$$E_{\Delta H \text{liq}}^{\circ} = 1,481 \text{ V (si eau liquide)} \quad (\text{analogue PCS : Pouvoir calorifique supérieur})$$

$$E_{\Delta H \text{vap}}^{\circ} = 1,253 \text{ V (si eau vapeur)} \quad (\text{analogue PCI : Pouvoir calorifique inférieur})$$

Contrairement aux piles traditionnelles, les piles à combustible nécessitent un certain nombre **d'auxiliaires** :

- Réservoir d'hydrogène ou de carburant
- Détendeur
- Reformeur
- Compresseur
- Filtres
- Humidificateur
- Réchauffeur (pour les piles à haute température)
- Échangeur thermique
- Purge
- Système d'électronique de puissance etc.

3. Les différents types de piles

Les piles à combustible conventionnelles

1. Les piles à électrolyte alcalin
2. Les piles à basse température
3. Les piles à moyenne température
4. Les piles à haute température

Les piles atypiques

Introduction

3. Les différents types de piles

- Un grand nombre de types de piles
- Un grand nombre de manière de les classer
 - Selon leur température de fonctionnement
 - Selon le type d'électrolyte
 - Selon les applications envisagées
 - Selon le degré de développement
- ...

Introduction

3. Les différents types de piles

Carburants

CH₄ (méthane)

GPL

Butane

Essence

Gasoil

Kérosène

H₂

NH₃ (amoniac)

CH₃OH (méthanol)

C₂H₅OH (éthanol)

CHOOH (acide méthanoïque)

CON₂H₄ (urée)

Na, K, Li

Al, Zn

Électrolytes

KOH (hydroxyde de potassium)

NaOH (soude)

H₂SO₄ (acide sulfurique)

H₃PO₄ (acide phosphorique)

Membrane cationique (PEM)

Membrane anionique (CEM)

Sels fondus

Oxyde solide

Combustibles

O₂

F₂

H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène)

HNO₃ (acide nitrique)

Les piles inventées et étudiées

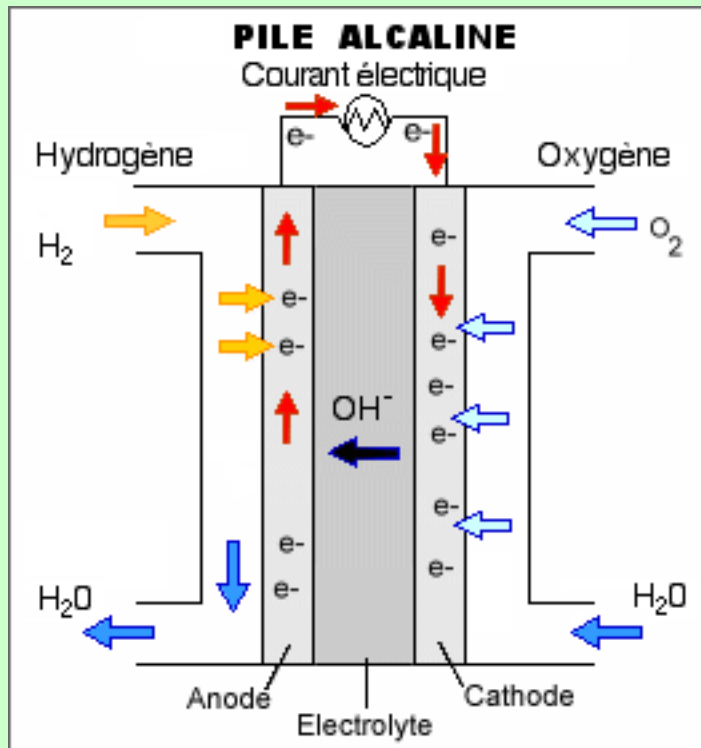
- Pile alcaline (AFC)
- Pile à membrane échangeuse de proton (PEMFC)
 - Piles à méthanol (ou éthanol) direct (DMFC et DEFC)
 - Piles à acide formique (DFAFC)
 - Pile à membrane hydrogénée (HMFC)
- Pile à acide phosphorique (PAFC)
- Pile à carbonates fondus (MCFC)
- Pile à oxydes solides (SOFC)
- Piles régénératives
- Pile métal hydrure (MHFC)
- Piles métal-air

Piles à électrolyte alcalin
AFC

Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Présentation



- **Parmi les premières piles développées** (Bacon dans les années 1950)

- Utilisées par la NASA :
9 missions lunaires, 3 Skylab

- Pile à **hydrogène**

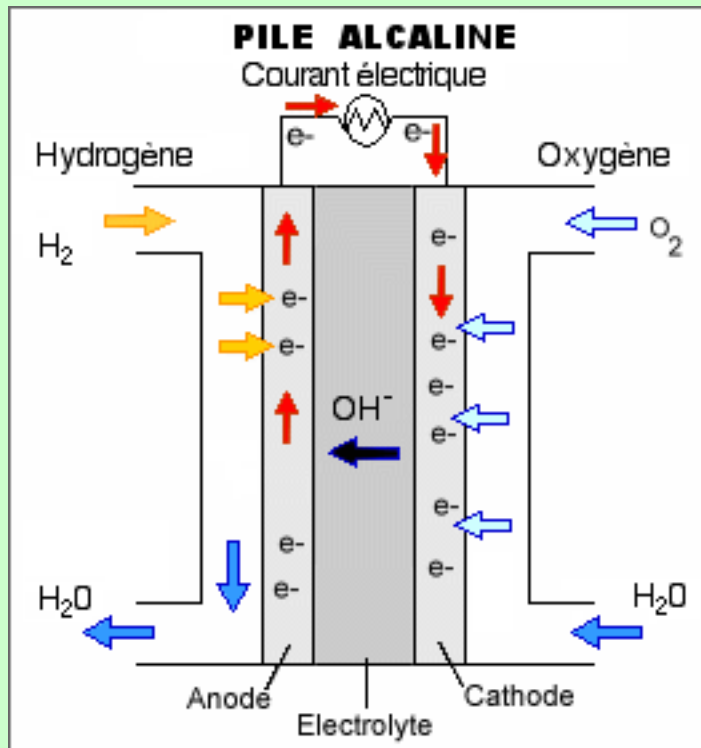
- **Électrolyte liquide basique** (ou alcaline) (KOH concentré entre 30 et 45 %)

- Température de fonctionnement 80 à 90 °C. Elle peut augmenter si la pile est alimentée sous pression ou si l'électrolyte est très concentré.

Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Présentation

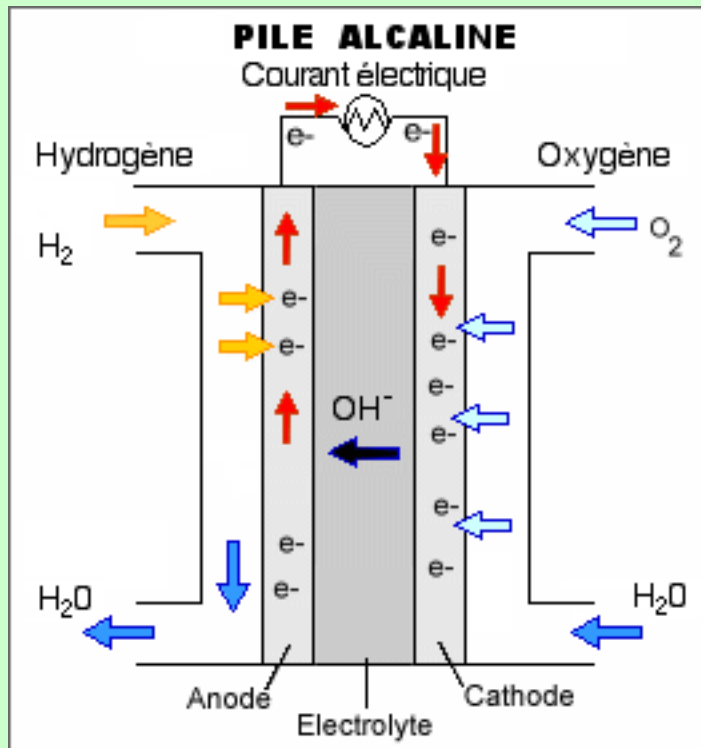


- L'électrolyte peut être :
 - Immobile : membrane d'amiante imbibée de KOH
 - Circulant : possibilités de filtration, de contrôle de la température, d'élimination de l'eau.

Pile alcaline (AFC)

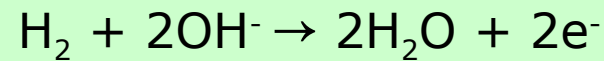
3. Les différents types de piles

Réactions

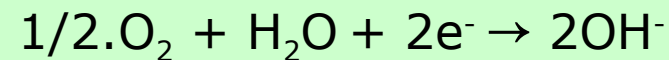


Milieu basique

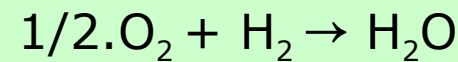
Anode



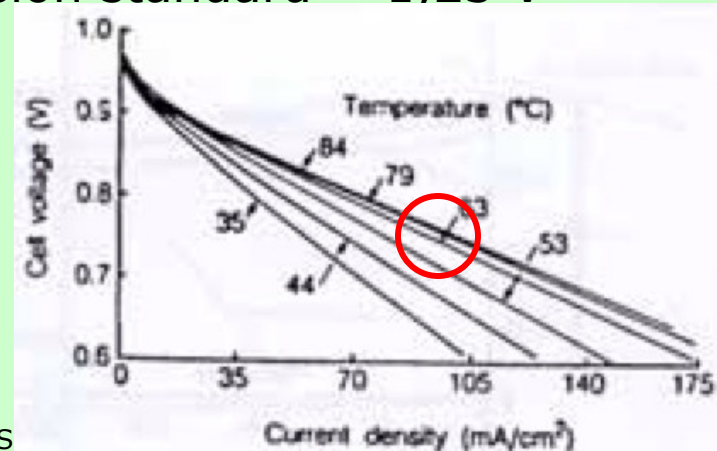
Cathode



Réaction bilan



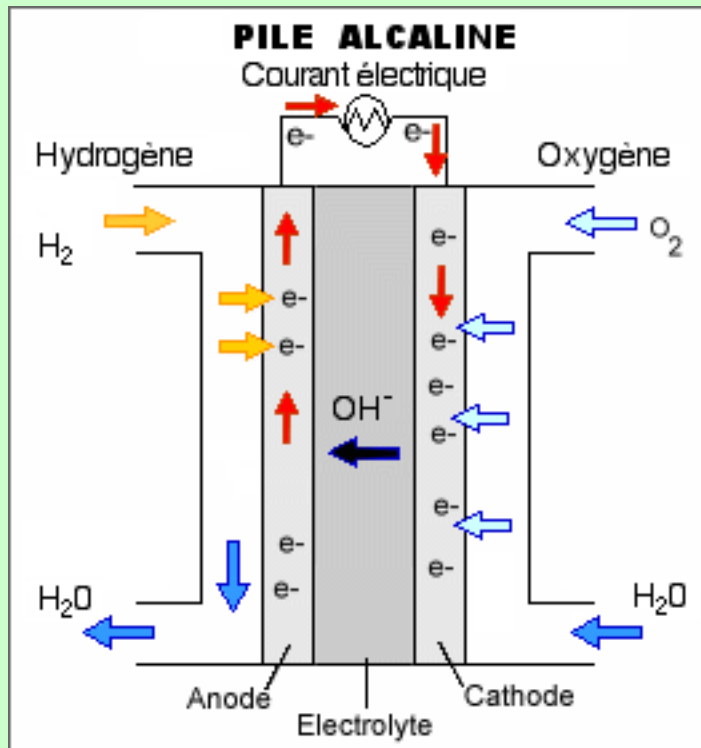
Tension standard = 1,23 V



Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Avantages



- Électrolyte basique :
La cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode est meilleure

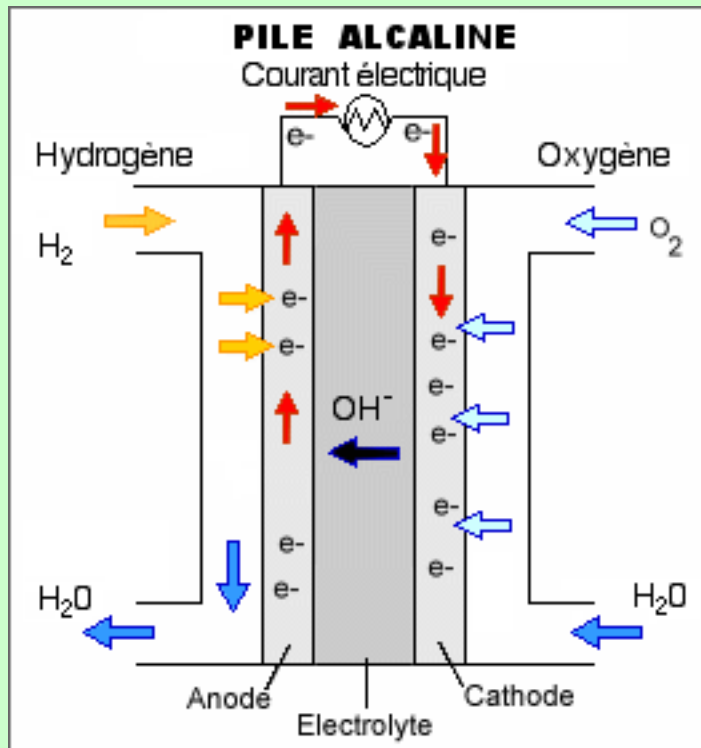
⇒ excellente caractéristique courant-tension

- Tension de court-circuit :
1 à 1,1 V
- Densité de courant max :
quelques ampères par cm^2
- Très bon rendement au point de fonctionnement : 65 %

Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Avantages



- Les catalyseurs sont de type Nickel ou charbon actif

- ⇒ Pas de métal rare

- ⇒ Coût de fabrication réduit

Les AFC sont les piles les moins chères.

- Fonctionne à basse température

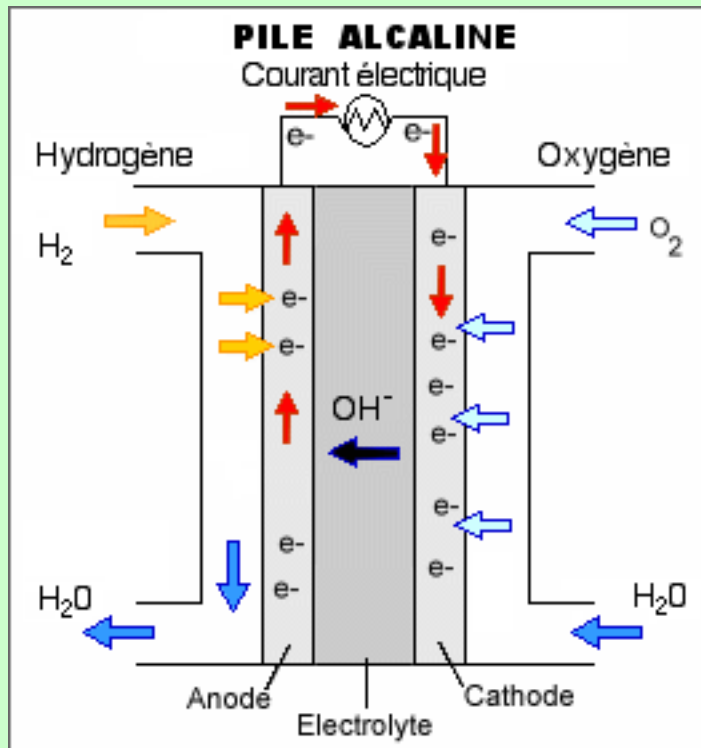
- ⇒ Temps de démarrage réduit

- **Durée de vie élevée**
(> 15 000 h)

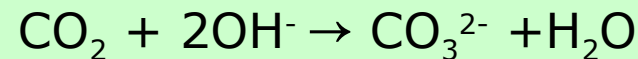
Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Inconvénients



•Électrolyte basique susceptible de réagir avec le CO₂ présent dans les gaz combustibles par la réaction :



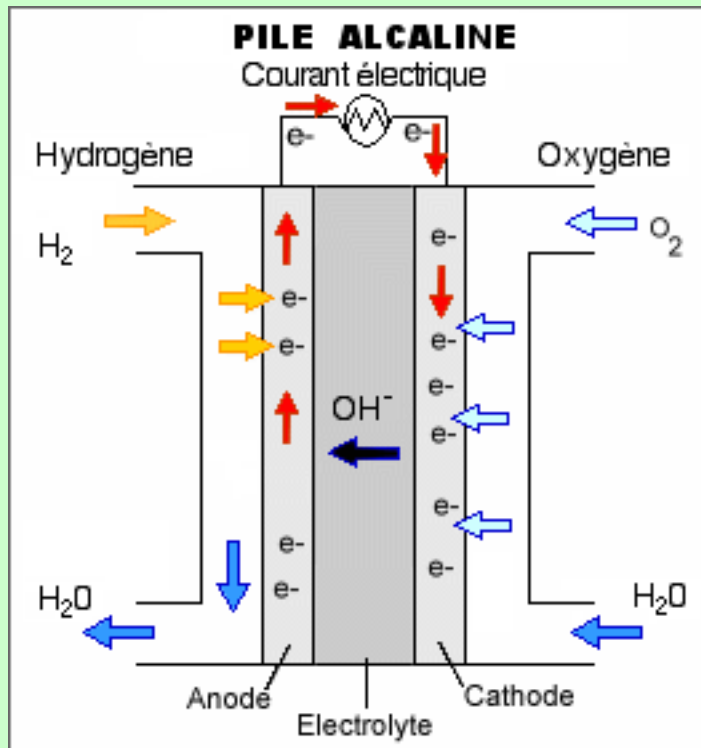
Détérioration de la conductivité de l'électrolyte.

⇒ **Absolue nécessité de ne travailler qu'avec des combustibles purs (H₂ et O₂)**

Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Inconvénients



- Possibilité de retirer le CO_2 de l'air par divers traitements (absorption par amines, passage dans colonnes remplies de chaux sodée)

- Pour le dihydrogène issu du reformage, la purification est trop lourde : nécessité d'un hydrogène pur issu d'électrolyse ou de l'industrie

• Autre poisons :

CO, CH_4, H_2O

Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Applications

- Transport spatial ou maritime



- Génération stationnaire (jusqu'à 10 kW)
- Cogénération (possible à plus haute température)

Ici une pile de 6 kW (prototype IPT)

Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Applications

- Générateur portable (secours mobile, site isolé)

Ici *Astris E8* :

Puissance : 2,4 kW

Volume : 0,27 m³

Poids : **250 kg (!)**

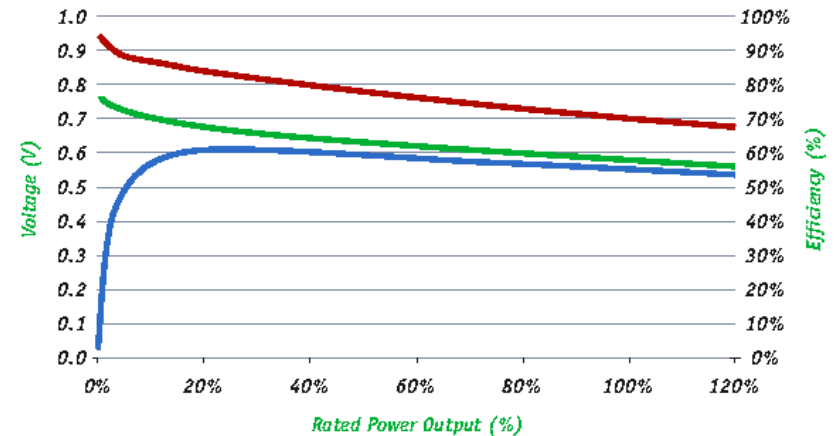


MODEL E8
PORTABLE GENERATOR

Source : Astris Energi

Astris Model
E8 Portable
AFC Generator
Performance

— Cell Voltage
— Cell Efficiency
— System Efficiency



Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Applications

- Transports légers (chaise roulante, chariot élévateur, voiturette de golf, véhicule à faible autonomie)



Source : Astris Energi

Ici

voiturette de golf Astris :

Puissance : 0,75 kW

Vitesse max : 30 km/h

Poids : 345 kg

Réservoir : 33 litres

Autonomie : 3 jours

Temps de démarrage : 3 min

Durée de vie : **2 000 h (!)**

Rendement : > 50 %

Pile alcaline (AFC)

3. Les différents types de piles

Perspectives

- Durée de vie des meilleures piles limitée (10 000 h)

Pour un large déploiement, elle doit passer à 40 000 h.

- Peu de recherche actuellement, car forte concurrence d'autres types de piles plus prometteurs, surtout dans le secteur des transports !

- Principaux constructeurs :

Astris Energi (Canada), Apollo Energy Systems (EU), Fuel cell control (RU)

Piles à basse température

PEMFC

Pile à Méthanol direct (DMFC)

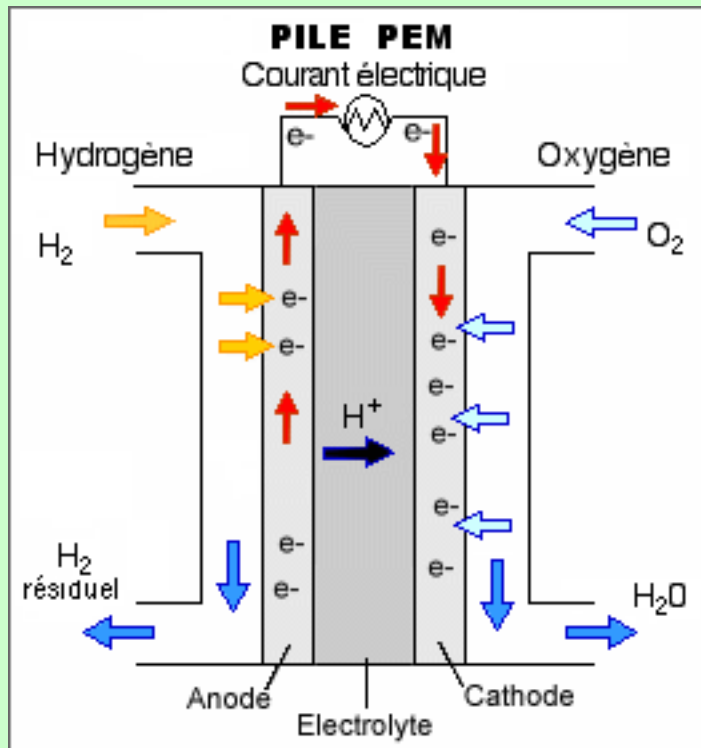
Pile à Éthanol direct

Pile à Acide Formique direct

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

Présentation



- Appelée aussi "pile à membrane électrolyte polymère"
- Développé initialement par la NASA dans les années 1960 (Gemini)
- Type de pile le plus étudié actuellement
- Pile à hydrogène
- Électrolyte acide solide à base de polymères
- Température de fonctionnement : entre 25 et 100 °C

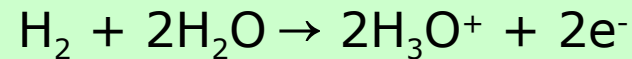
Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

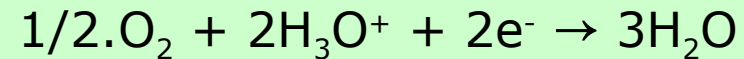
Réactions

Milieu acide

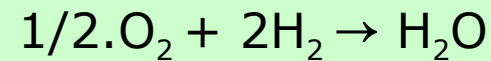
Anode



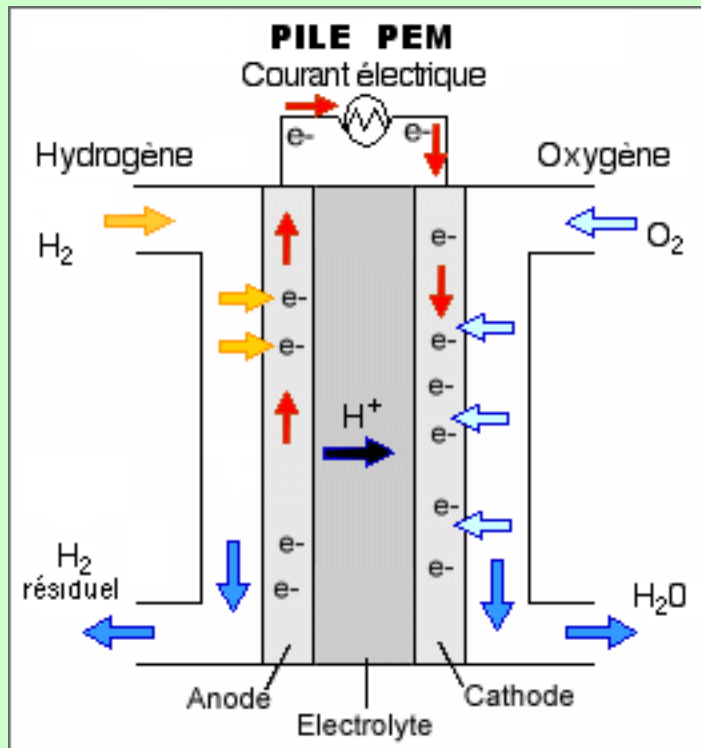
Cathode



Réaction bilan



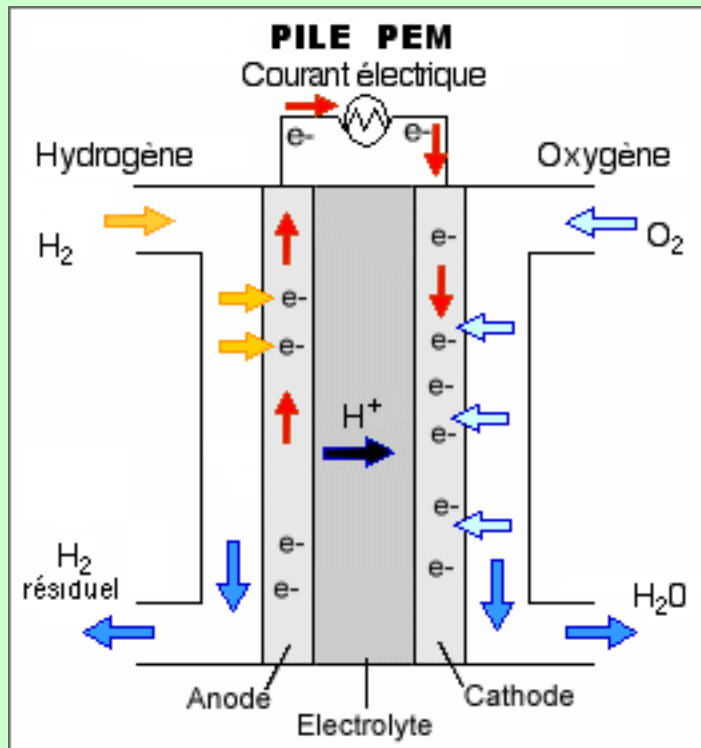
Tension standard = 1,23 V



Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

Avantages



- Électrolyte acide :
⇒ insensible au CO_2

- Accepte tout type de combustibles
 - purs
 - issus de reformage

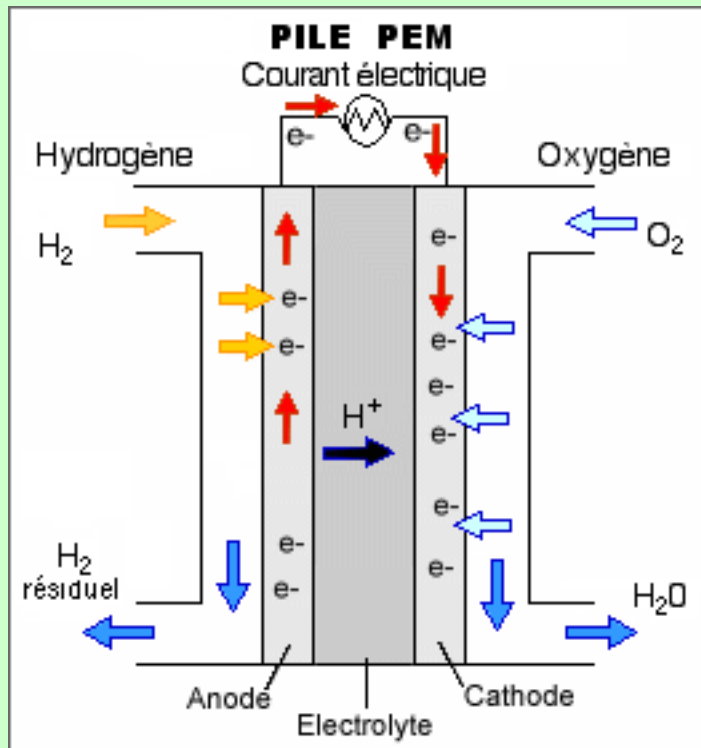
- Faible température de fonctionnement
⇒ Temps de démarrage réduit

- Large spectre de puissance

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

Inconvénients



- Catalyseur Platine
⇒ Très sensible au CO

- Catalyseur Platine
⇒ Coût de fabrication très élevé

- Faible température de fonctionnement
⇒ Valorisation de la chaleur difficile

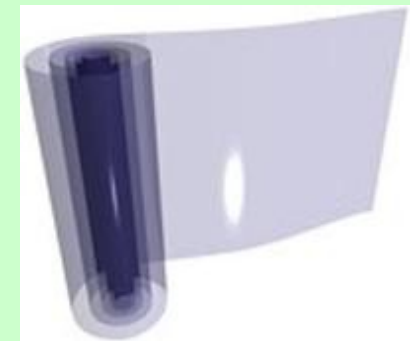
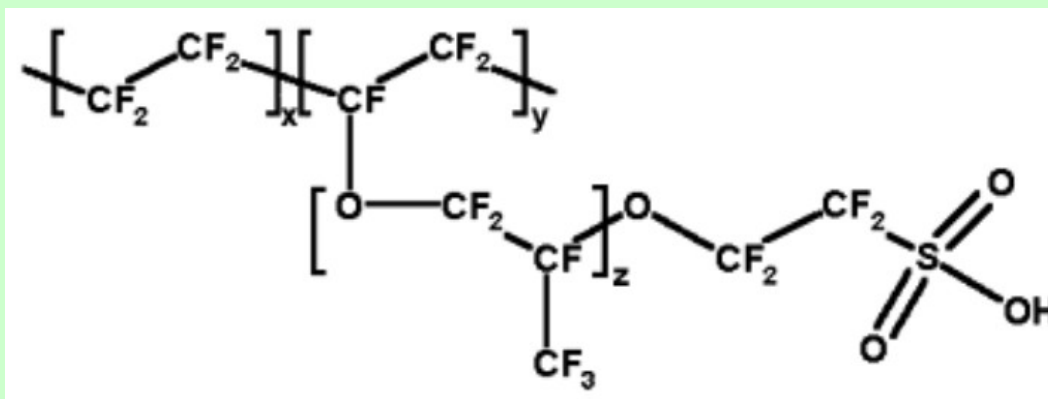
- Rendement limité (40%)

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

Le secret de la PEM : La membrane électrolyte

- Actuellement en Nafion[®] ($C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$)
 - Il en existe d'autres : Flemion[®], Aciplex[®], Dow[®]
- Matériau développé dans les années 1980 par Du Pont de Nemours \Rightarrow renouveau de la technologie PEM
- Membrane polymère perfluoré avec groupe sulfonate SO_3^-
- Proche du Téflon[®]



Source : DuPont

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

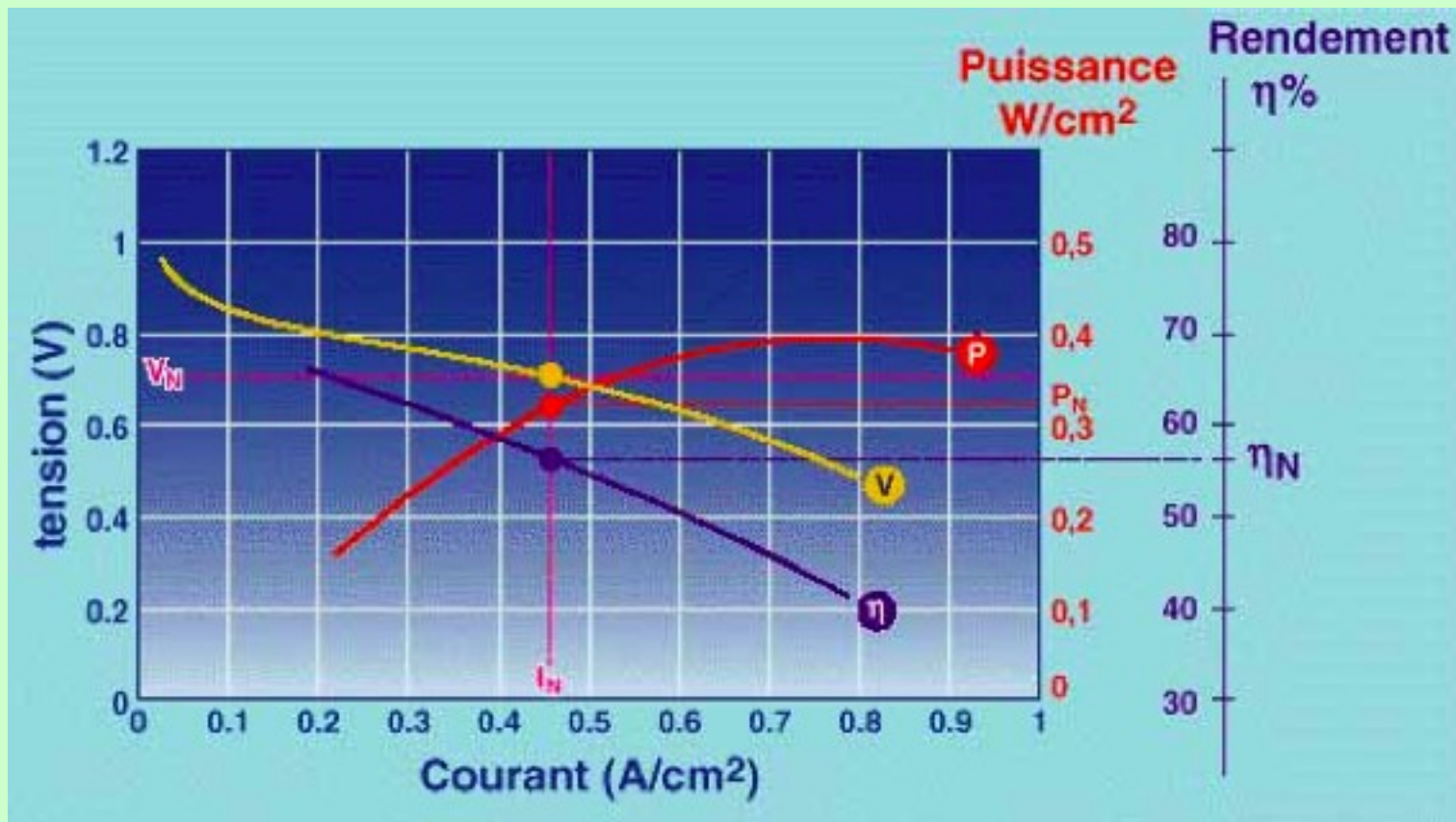
*Le secret de la PEM : **La membrane électrolyte***

- Très faible épaisseur : de 25 à 250 μm
- Rôle multiple de la membrane :
 - Séparation des compartiments anode et cathode
 - Bon conducteur ionique
 - Mauvais conducteur électronique
 - Support des électrodes
 - Tenue mécanique
- Recherche en cours sur des membranes composites (Gore Select[®]) pour réduire l'épaisseur (5 à 35 μm)

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

La caractéristique



Source : AFH2

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

Applications

- Transport automobile : intéressante car
 - Faible température de fonctionnement (démarrage rapide)
 - Fabrication simple
 - Robustesse
 - Bon rendement aux puissances intermédiaires

Application possible pour la propulsion ou comme source d'énergie pour les auxiliaires (air conditionné etc.)

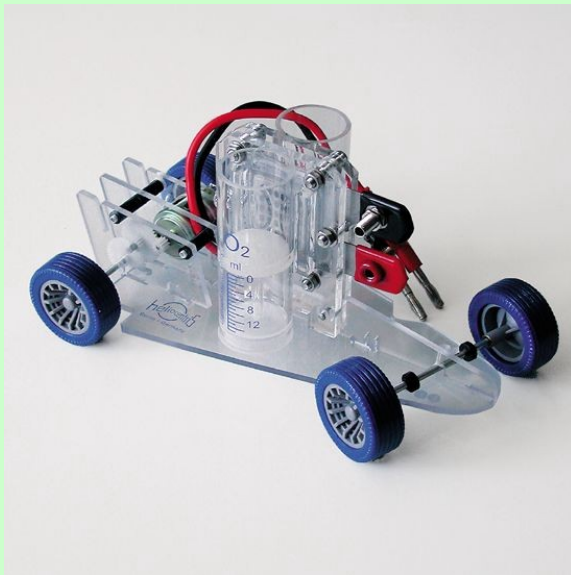
Nombreuses réalisations de démonstration par un grand nombre de constructeurs automobiles : Daimler-Crysler, Toyota, Renault, Peugeot, Nissan

Difficulté d'intégrer un système pile complet dans un tel véhicule en raison de poids et de l'encombrement.

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

Applications



Véhicule éducatif *HPower*

- Stationnaire :
 - Production électrique en micro-cogénération (1 à 5 kW) pour usages domestiques
 - Pile de petite et moyenne puissance pour la cogénération (10 kW à 1 MW)
 - Encore peu de réalisations
- Portables :
 - Envisagée pour les téléphones et ordinateurs portables etc. mais forte concurrence de la DMFC
 - L'usage d'un carburant gazeux est une difficulté pour la PEMFC
- Éducation :
 - Pack éducatif pour illustrer le fonctionnement de la pile à combustible

Pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

3. Les différents types de piles

Fabricants

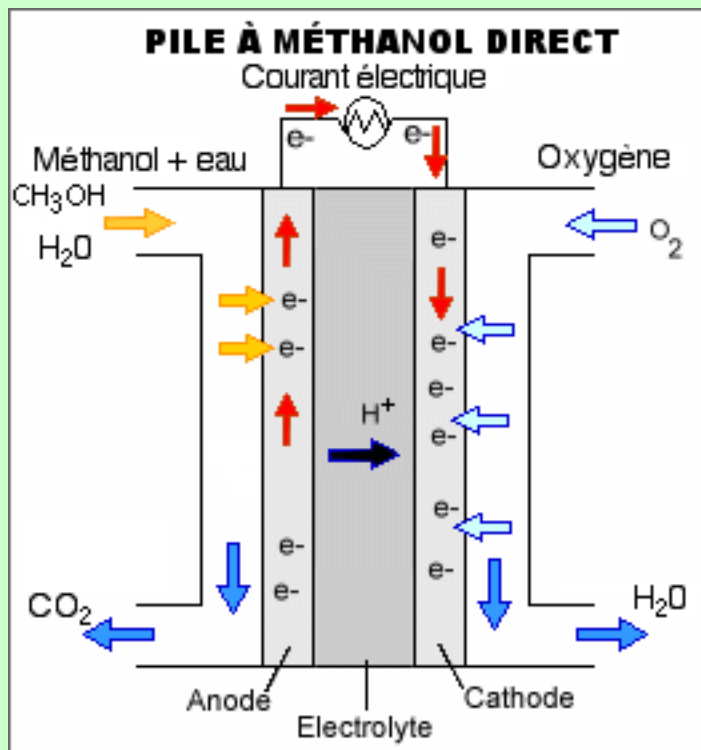
- ReliOn (EU) (Technologie de cartouche modulaire pour constituer des piles de puissance variées de 500 à 5000 W) →
- Ballard Power Systems (Canada) (leader de PEMFC) (gamme de 85 W à qq kW)
- Nuvera (It) (2,3 kW à qq MW)
- Electrochem (EU) (50 à 200 W)
- NEC (Jp) (piles pour applications portables) →
- PlugPower (EU) (Stationnaire et sécurité)



Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

Présentation

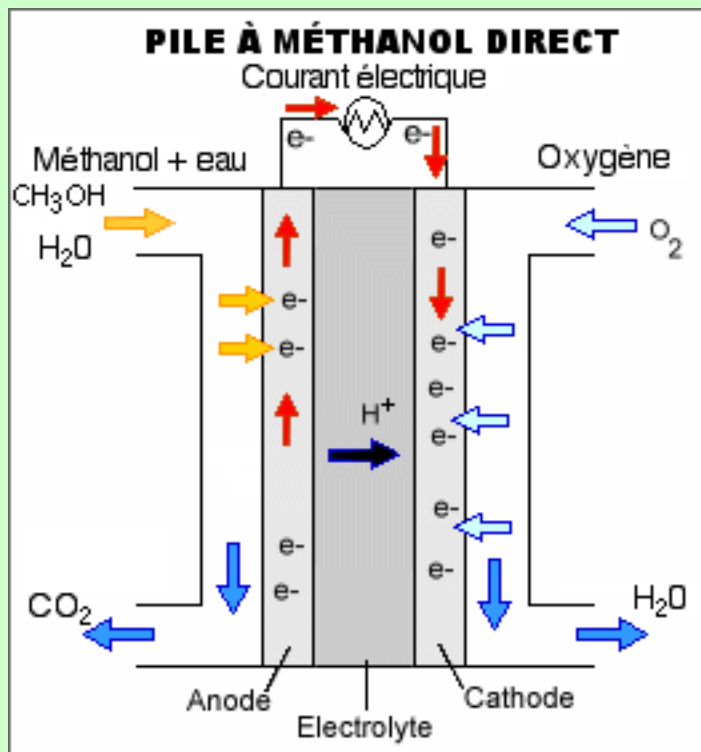


- Dérivée de la PEM
- Technologie récente en cours de développement depuis les années 1990
- Pile à méthanol (CH_3OH)
- Électrolyte acide solide à base de polymères (analogue à celui des PEM)
- Température de fonctionnement entre 60 à 70°C
- Catalyseur

Pile à méthanol direct (DMFC)

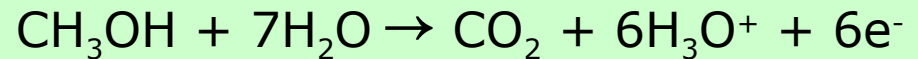
3. Les différents types de piles

Réactions

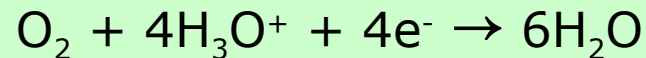


Milieu acide

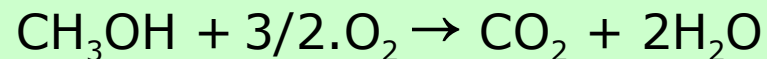
Anode



Cathode



Réaction bilan



$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = - 726 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = - 702 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \text{Tension standard} = 1,21 \text{ V}$$

Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

Rendement

$$\eta^{\circ}_{\text{thermodynamique}} = \Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} / \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = -702 / -726 = 96,7 \%$$

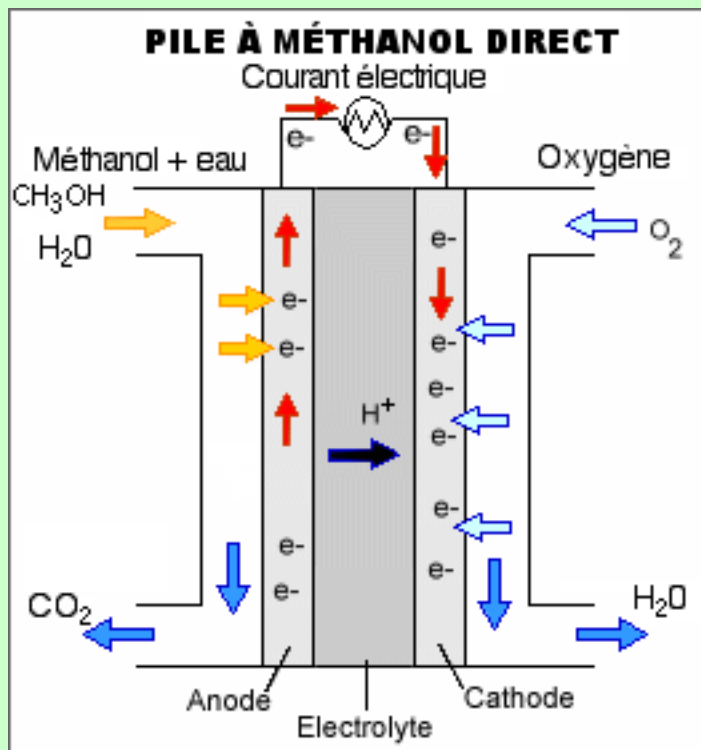
En réalité :

- limité par des réactions incomplètes (formation d'acide formique HCOOH ou d'aldéhyde formique HCOH)
 - Surtensions aux électrodes
- ⇒ Rendement électrique effectif de 20 à 25 % environ

Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

Avantages



- Le combustible *méthanol* est très abondant.

- Il est liquide à température ambiante.

⇒ **facile à stocker**

- Pas de reformage nécessaire

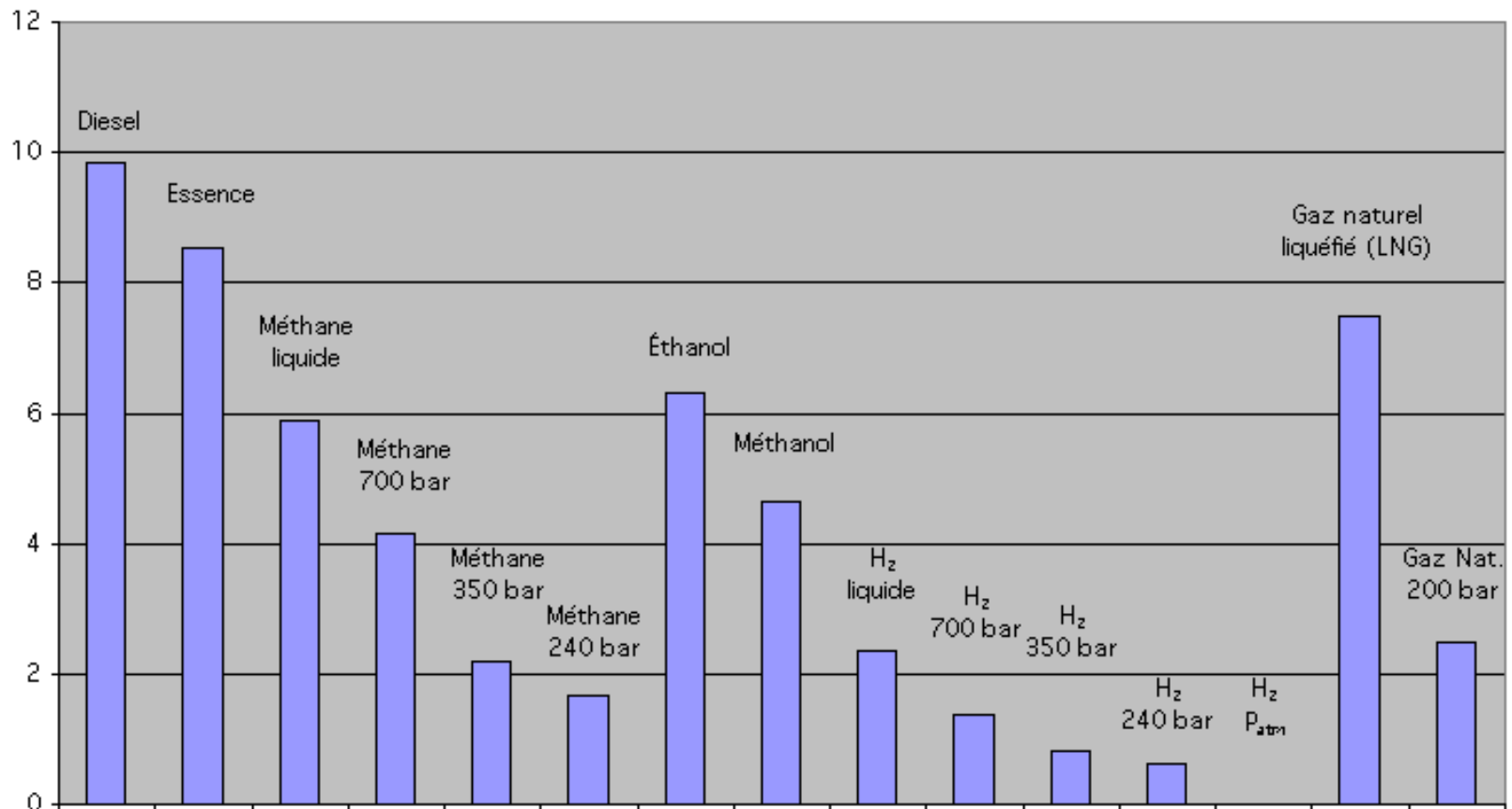
⇒ réduction du volume total

- Sa densité énergétique est supérieure à celle de l'hydrogène liquide : 4,6 contre 2,3 kWh/l

Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

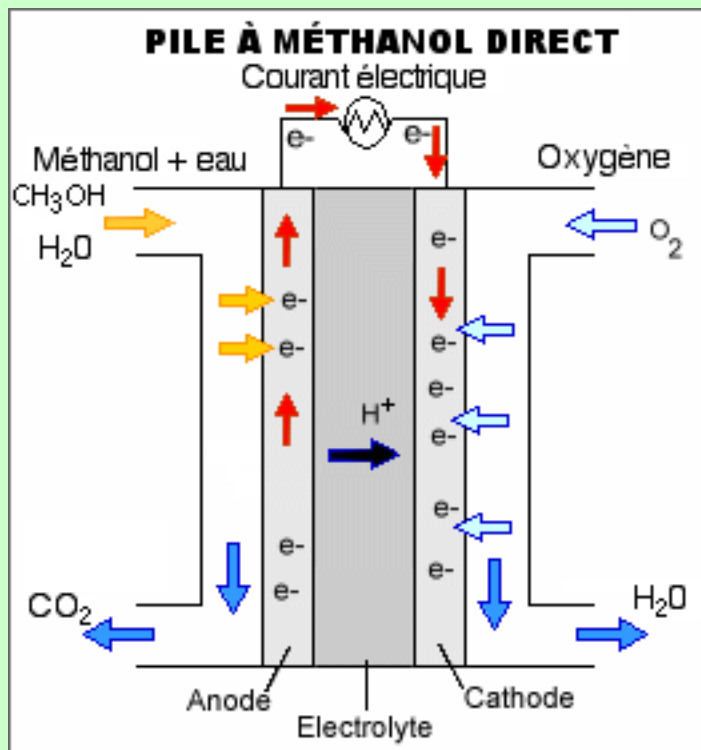
Densité énergétique de quelques combustibles (kWh/l)



Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

Inconvénients

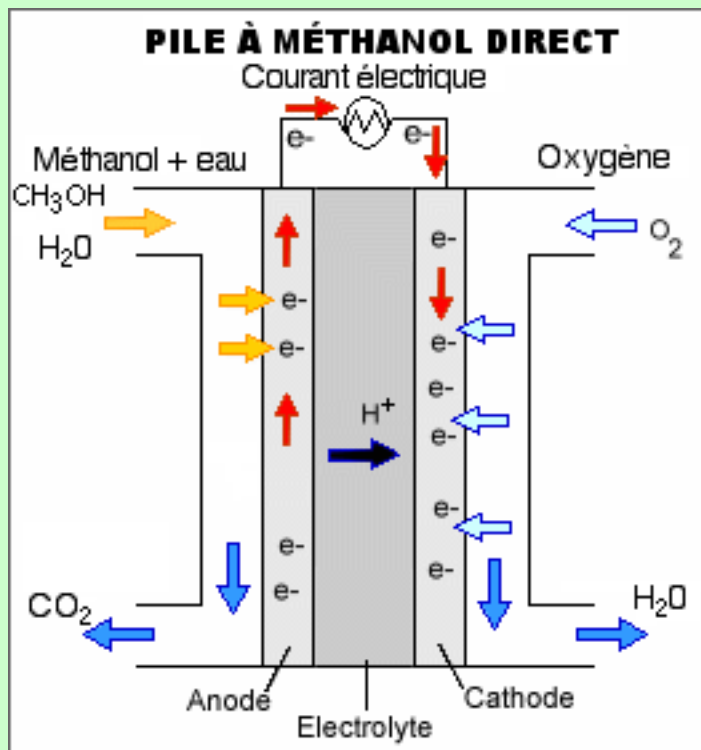


- Émission de CO₂
- Problème actuel de "cross over" du méthanol : une partie traverse directement la membrane
- Carburant toxique
- Beaucoup de catalyseur : Alliages Pt-Sn, Pt-Re, Pt-Ru
Charge en Pt : 2 mg/cm²
⇒ coût élevé
- Faible densité de puissance : 150 à 250 mW/cm²
- Performances globales plus faibles que les piles PEM

Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

Développements



- Améliorer la catalyse de manière à réduire la quantité de métaux nobles
- Améliorer les propriétés électrochimiques de la membrane
 - Meilleure conductivité ionique
 - Meilleure tenue en température
- Problème de perméabilité de la membrane au méthanol qui dépolarise la cathode

Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

Applications



- Portable

Un modèle commercialisé :

- (SFC C20) 20 W/11,1 V

- Petites puissances stationnaires ou mobiles

- (SFC A50) 50 W/12 V



Pile à méthanol direct (DMFC)

3. Les différents types de piles

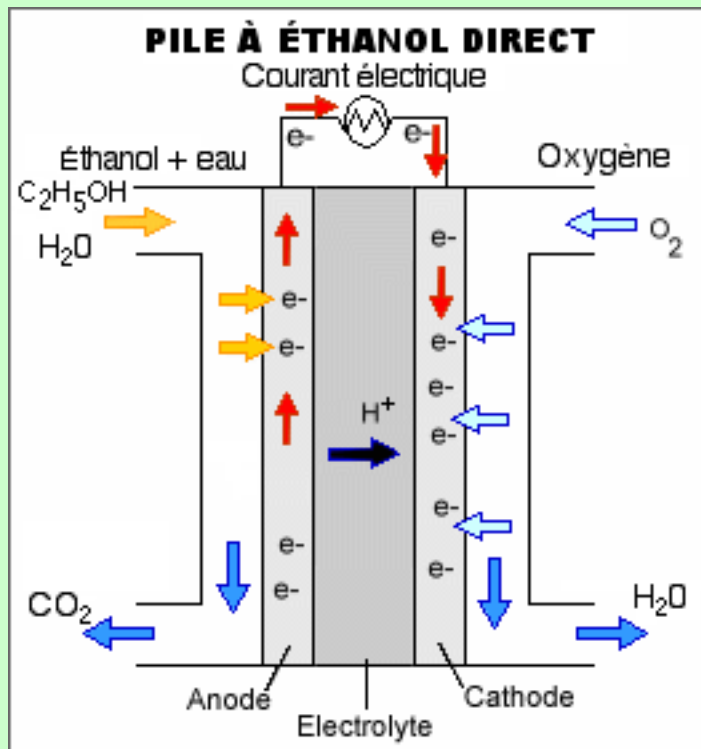
Fabricants

- DTI Energy (EU) : fournisseur exclusif de la licence DMFC
- Efoy (Smart Fuel Cell) (All)
- Electrochem (EU)

Pile à éthanol direct (DEFC)

3. Les différents types de piles

Présentation

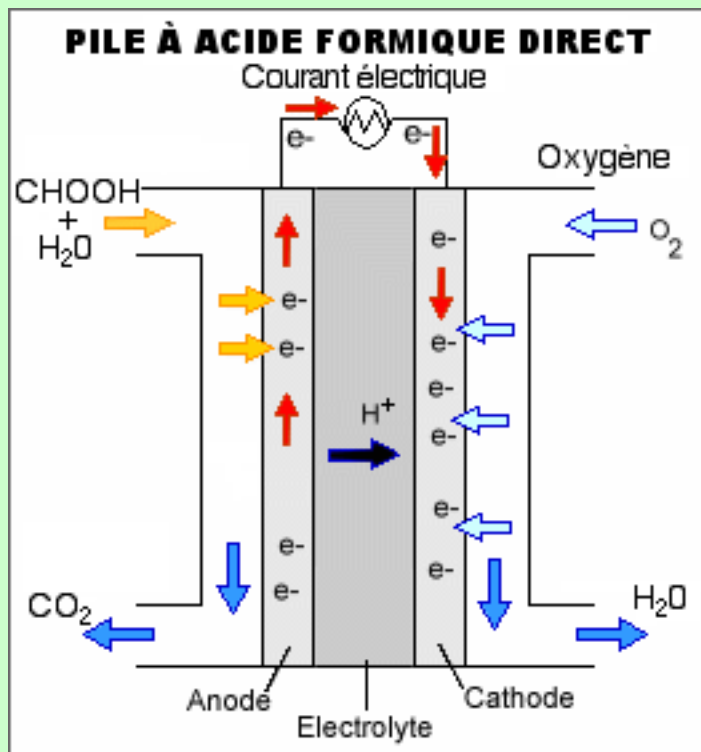


- Analogue à la DMFC
- Technologie en cours de développement
- Pile à éthanol (C_2H_5OH)
- Température de fonctionnement entre 100 à 130°C

Pile à acide formique direct (DFAFC)

3. Les différents types de piles

Présentation

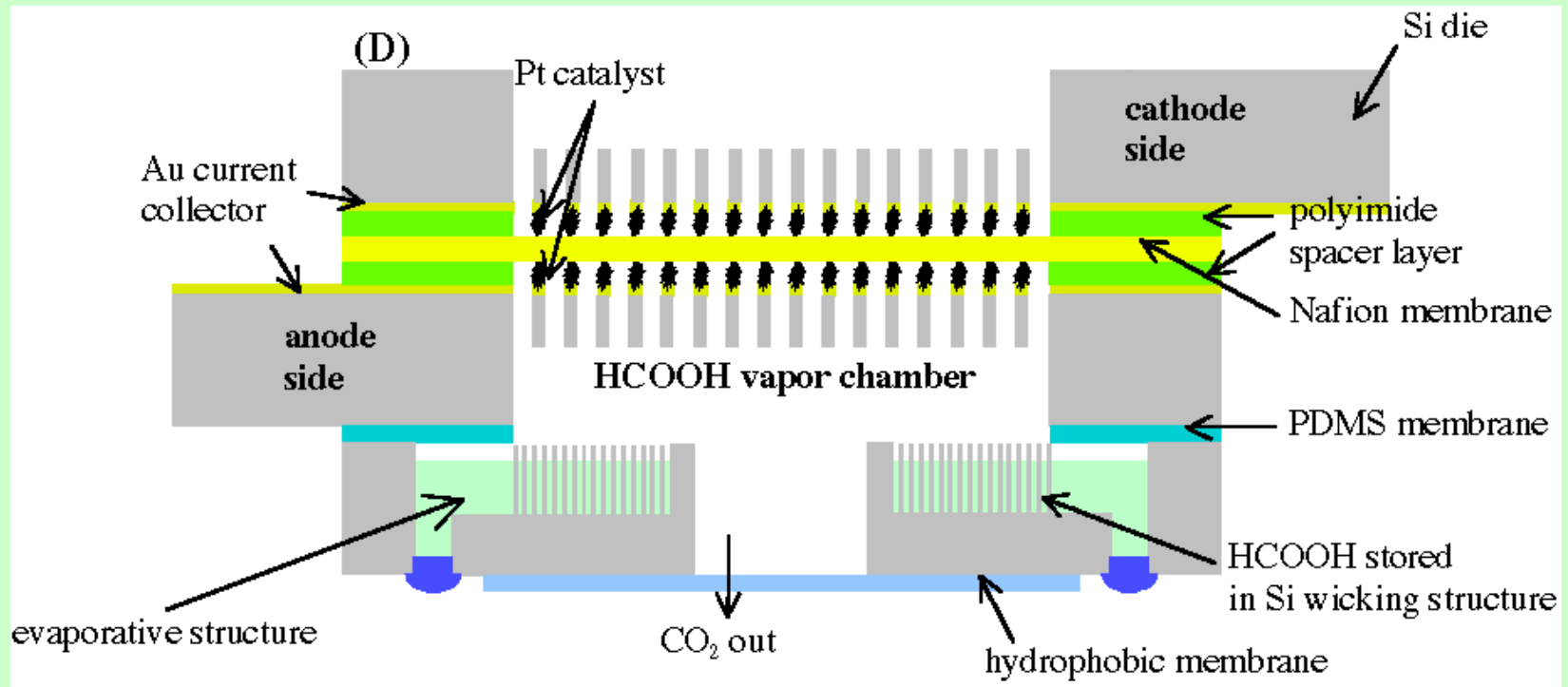


- Analogue à la DMFC et DEFC
- Technologie en cours de développement (University of Illinois)
- Pile à acide méthanoïque ou formique (CHOOH)
- Carburant synthétisable à partir de CO et H_2O (BASF)
- Température de fonctionnement à température ambiante
- Fonctionnement possible de manière passive (sans auxiliaires)

Pile à acide formique direct (DFAFC)

3. Les différents types de piles

Micro-pile à vapeur d'acide formique



Vapor fed fuel cell (VFFC) à acide formique

Source : Yeom et al.

Pile à acide formique direct (DFAFC)

3. Les différents types de piles

Applications envisagées



←→
1 à 2 cm

- Micro-piles pour applications portables (ordinateurs et téléphones portables, par exemple)

Ici : Cellule élémentaire d'une micro-pile à vapeur d'acide (Vapor Fed FC)

Fonctionnement par évaporation

L'acide formique s'évapore plus vite que le méthanol, à température ambiante

Source : Yeom et al.