

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie électrique



Intitulé du cours:

# Stockage de l'énergie et pile à combustible

UEF 2312

Destiné aux Etudiants de Master II (S3)

Energies Renouvelables

Réalisé par :

**M. TARAFT Saci**

Maître de Conférences classe B

## **Avant-propos**

Ce polycopié est destiné à être utilisé comme un support du cours, pour les étudiants de spécialité électrotechnique notamment pour les étudiants option énergie renouvelable.

Il a été rédigé dans le but de permettre aux étudiants de la spécialité d'acquérir des connaissances sur les différents éléments de bases du système de stockage d'énergie. Quelques systèmes de stockage d'énergie ont été présentés dans l'optique de permettre aux étudiants de spécialité de constater l'importance de l'intégration des systèmes de stockage dans les systèmes de production d'énergie renouvelable intermittente.

Le polycopie est constitué de cours conforme aux programmes agréés par le ministère.

# Sommaire

<b>Chapitre I</b>		<b>Systèmes de stockage d'énergie</b>
I.1	Introduction	1
I.2	Stockage inertielle	1
I.2.1	Stockage par volant d'inertie	2
I.2.2	Zones de fonctionnement du volant d'inertie	2
I.2.3	Avantages et inconvénients du volant d'inertie	3
I.2.4	Constituants du dispositif de stockage inertielle	4
I.2.5	Types et caractéristiques des matériaux utilisés pour la construction des volants d'inertie	4
I.2.6	Energie stockée en rotation du volant	5
I.2.7	Profondeur de décharge	5
I.2.8	Cycle de fonctionnement du volant	6
	Exercices	7
I.2.9	Participation du système de stockage au service système	10
I.3	Stockage hydraulique	12
I.3.1	Système hydraulique	13
I.3.2	Fonctionnement d'une centrale hydro-électrique	13
I.3.3	Différents types de turbines	15
I.3.4	Types de centrales électriques	15
I.3.5	Types de barrages	17
I.3.6	Avantages et Inconvénients	17
I.3.7	Classification des hydroélectriques	18
I.3.8	Turbine hydraulique	18
I.3.9	Modèle de station de pompage	21
I.4	Stockage sous forme de pression	25
I.4.1	Stockage d'air comprimé	25
I.4.2	Stockage à circuit d'air fermé	28
I.4.3	Stockage à circuit d'air ouvert	28
I.5	Conclusion	29
<b>Chapitre II</b>		<b>Stockage électrochimique</b>
II.1	Introduction	30
II.2	Accumulateurs	30

II.2.1	Cellule électrochimique	30
II.2.2	Cathode	30
II.2.3	Anode	30
II.2.4	Electrolyte	30
II.2.5	Séparateur	31
II.3	Processus de décharge	31
II.4	Processus de charge	31
II.5	Capacité d'une batterie d'accumulateur	31
II.6	Energie	31
II.7	Différents accumulateurs électrochimiques	31
II.8	Comparaison entre les quatre types d'accumulateurs	33
II.9	Caractéristique de la courbe de décharge de l'accumulateur	33
II.10	Caractéristique de la courbe de charge de l'accumulateur	33
II.11	Rendement de charge	34
II.12	Equation de la tension en décharge	34
II.13	Equation de la tension en charge	34
II.14	Equation de la tension de surcharge	35
II.15	Modèle par circuit électrique équivalent	35
II.16	Modèle dynamique non linéaire	36
II.17	Domaines d'applications	37
II.18	Floating	37
II.19	Batterie	37
II.20	Supercondensateur	38
II.21	Conclusion	44

### **Chapitre III**

### **Pile à combustible (P.A.C)**

III.1	Introduction	45
III.2	Historique	45
III.3	Principe de fonctionnement des piles à combustible	46
III.4	Différents types des piles à combustible	52
III.5	Systèmes à énergies renouvelables utilisant les piles à combustible	81
III.6	Application des piles à combustible dans le domaine de l'automobile	82
III.7	Conclusion	84
	Références bibliographiques	

# **Chapitre I**

## **SYSTEMES DE STOCKAGE D'ENERGIE**

## I.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la présentation des systèmes de stockage d'énergie à savoir stockage inertiel, stockage hydraulique et stockage sous forme de pression. Les modèles régissant leurs fonctionnements seront aussi présentés. Nous allons également fournir des exemples d'application pour chacun des types de stockage présentés.

## I.2 Stockage Inertiel

### I.2.1 Stockage par volant d'inertie

Un volant d'inertie est une masse mouvante, circulaire ou non, tournante à une vitesse de rotation  $\Omega$  autour d'un axe passant par son centre de gravité possède une quantité d'énergie cinétique  $E_c$

$$E_c = \frac{1}{2}J\Omega^2 \quad (\text{I.1})$$

Le fonctionnement de système de stockage est basé sur la conversion de l'énergie sous forme cinétique, qui est reconvertie en cas de besoin en énergie électrique. Pour ce faire, un volant d'inertie est entraîné par la machine électrique réversible, fonctionnant dans un premier temps en mode moteur pour fournir de l'énergie à la masse inertielle. Le système inertiel est désaccouplé, le volant d'inertie stocke de l'énergie dans sa rotation. A la demande cette dernière sera reconvertie en énergie électrique par la machine (mode génératrice).

Il est a noté que le régime de fonctionnement est déterminé par le convertisseur électronique de puissance qui impose le sens de transfert de l'énergie à travers la machine électrique.

Le stockage inertiel se distingue par sa grande capacité de cyclage ( $10^6$  cycles), se traduisant aussi par une durée de vie élevée. Et une constante de temps allant de la minute à l'heure.

Le calcul de la valeur numérique de l'inertie  $J$  du volant, se fait sur la base de la puissance à fournir durant un interval du temps  $\Delta t$ . On souhaite que le volant stocke dans sa rotation une énergie suffisante pour que le volant fournisse la puissance désirée  $P_n$ . L'énergie nécessaire est exprimée par l'expression suivante:

$$\Delta E_c = P_n \Delta t \quad (\text{I.2})$$

Avec

$$\Delta E_c = \frac{1}{2}J\Delta\Omega^2 \quad (\text{I.3})$$

Et

$$\Delta\Omega^2 = \Delta\Omega_{max}^2 - \Delta\Omega_{min}^2 \quad (\text{I.4})$$

A partir des équations (I.2) et (I.3), on tire l'expression donnant l'inertie  $J$  du volant souhaité.

$$J = \frac{2P_n \cdot \Delta t}{(\Delta\Omega_{max}^2 - \Delta\Omega_{min}^2)} \quad (I.5)$$

Nous constatons que le choix du volant d'inertie s'obtient à partir de deux conditions initiales à savoir la vitesse de rotation maximale et la capacité du volant d'inertie.

### I.2.2. Zones de fonctionnement du volant d'inertie

La production d'énergie à partir des ressources renouvelables sont imprévisibles, freinées par leur production stochastique. Exemple les éoliennes connectées au réseau peut être entravées par la qualité de la puissance générée, qui est de nature aléatoire. Ce fait limite la participation de l'éolienne aux services système, pour palier à ce problème, l'intégration d'un système de stockage est indispensable.

Pour ce faire un système inertiel de stockage d'énergie SISE est associé dans la production d'énergie intermittente. Le rôle de SISE est d'absorber l'excédent de puissance produite (phase de stockage), et de compenser de déficit de puissance (phase de déstockage), de fait permet à la charge de recevoir de la puissance stable. De ces considérations on constate deux zones de fonctionnements du système de stockage inertiel voir figure I.1.

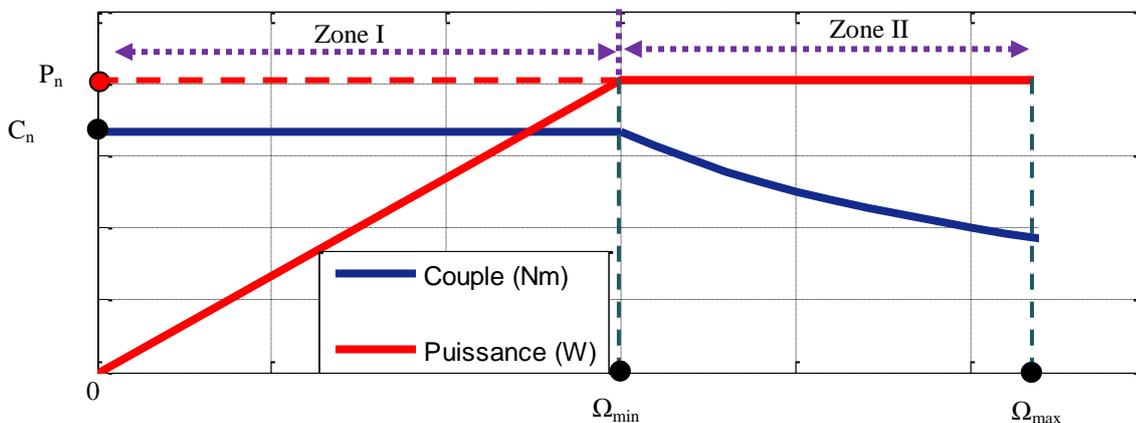


Fig.I.1 Allure de la puissance et du couple en fonction de la vitesse de rotation du volant

- **Zone I:**

Pour  $0 \leq \Omega < \Omega_{min}$  sur cet interval le couple nominal est disponible, mais la puissance est variable et est inférieure à celle nominale. Cette zone ne présente pas beaucoup d'intérêt pour les SISE.

- **Zone II:**

Pour  $\Omega_{min} \leq \Omega \leq \Omega_{max}$  dans cette zone la puissance maximale est disponible, par contre le couple est variable et diminue en suivant l'expression ( $C = \frac{k}{\Omega}$ ), en vue de garder la puissance constante. Cette zone de fonctionnement est utilisée dans les systemes de stockage inertiel.

### ***1.2.3 Avantages et inconvénients du stockage inertiel***

Comme tout système, le stockage par volant d'inertie présente des avantages et des inconvénients.

#### *a- Avantages:*

- Occupe peu d'espace par rapport aux batteries ;
- Système propre qui ne produit aucune pollution ;
- Durée de vie indépendante du nombre de cycles de stockage/déstockage ;
- Connaissance précise du niveau d'énergie stockée ;
- Moins de contraintes thermiques ;
- Maintenance facile.

#### *b- Inconvénients:*

- Faible durée de stockage ;
- Risque de rupture du matériau utilisé.

### ***1.2.4 Constituants du dispositif de stockage inertiel***

Les principaux composants d'un dispositif de stockage électromécanique inertiel sont :

- Volant : Élément principal de l'accumulation ;
- Machine électrique réversible (Moteur/ Génératrice) ;
- Convertisseur d'électronique de puissance;
- Une enceinte de basse pression ;
- Des paliers éventuellement magnétiques.

### ***1.2.5 Types et caractéristiques des matériaux utilisés pour la construction des volants d'inertie***

Quelques types et caractéristiques des matériaux pour la construction des volants d'inertie, sont listés dans le tableau suivant.

Tableau N°1 Quelques types et caractéristiques des matériaux de construction des volants d'inertie

Matériau	Kevlar	Fibre de carbone et résine	Fibre de verre et résine	Aciers de grande résistance	Alliage aluminium
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	1500	1800	2000	7800	2700
Résistance à la rupture (mN/m <sup>2</sup> )	4800	2400	1600	1300-2100	594

La résistance à la rupture du matériau doit être la plus importante possible de manière à garantir des niveaux de vitesse élevés. La masse volumique doit être suffisamment faible pour permettre une grande réactivité du volant. Le matériau a donc une grande importance dans la conception du système de stockage inertiel.

L'évolution de la vitesse de rotation du volant en fonction du temps pour différentes phases de fonctionnement, de charge, décharge et le découplage du volant de la machine électrique réversible est montré sur la figure I.2.

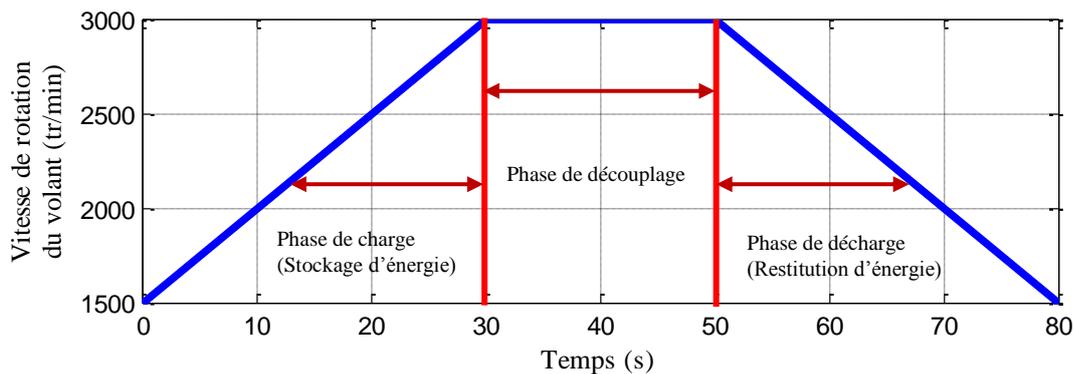


Fig.I.2. Evolution de la vitesse de rotation du volant en fonction du temps pour différentes phases de fonctionnement

### I.2.6 Energie stockée en rotation du volant

L'énergie stockée en rotation dans le volant augmente à la fois avec l'importance du moment d'inertie et de la vitesse de rotation du volant. L'énergie stockée n'est pas limitée par la vitesse de rotation du volant mais s'est limitée par la vitesse périphérique qui est donnée par :

$$V_p = \Omega R_r \quad (\text{I.6})$$

Où :  $R_r$  est le rayon du volant.

L'énergie stockée dépend directement la vitesse périphérique maximale  $V_{pmax}$  qui est liée à la résistance mécanique à la traction  $R_e$  et la masse volumique  $\rho$  par la relation (I.7)

$$V_{pmax} = k_v \sqrt{\frac{R_e}{\rho}} \quad (\text{I.7})$$

Où : Le paramètre  $k_v$  depend de la geometrie du volant.

Pour une forme cylindrique de rayon extérieur  $R_{ex}$  et intérieur  $R_{int}$ , voir figure I.3

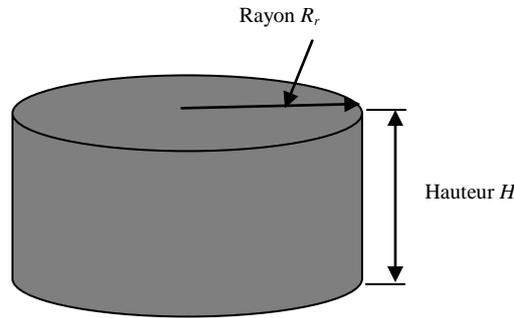


Fig.I.3 Volant

On a:

$$k_v = \begin{cases} \frac{3+\vartheta}{8} & : \text{cylindre plein} \\ \frac{3+\vartheta}{4} \left(1 + \frac{1-\vartheta}{3+\vartheta} \alpha^2\right) & : \text{cylindre creux} \end{cases} \quad (\text{I.8})$$

Avec  $\vartheta$  est le coefficient de Poisson; et  $\alpha = \frac{R_{int}}{R_{ext}}$ .

La densité maximale d'énergie stockée massique ou volumique est donnée par les expressions (I.9) et (I.10) respectivement :

$$\varpi_m = k_m \frac{R_e}{\rho} \quad (\text{I.9})$$

$$\varpi_\vartheta = k_\vartheta R_e \quad (\text{I.10})$$

Les coefficients  $k_m$ , et  $k_\vartheta$  prennent les valeurs entre 0 et 1 suivant la géometrie du volant.

Pour un cylindre plein  $k_m = k_\vartheta = 0.6$  et pour un cylindre creux:

$k_m = 0.47$  et  $k_\vartheta = 0.07$  pour  $\alpha = 0.92$

Le rayon  $R_r$  et la hauteur  $H$  du volant sont liés à la vitesse maximale choisie :

$$H = \pi \frac{vol}{\left(\frac{V_{pm\ ax}}{\Omega}\right)^2} \quad (\text{I.11})$$

**I.2.7 Profondeur de charge :** Les performances réelles des volants d'inertie, concerne l'énergie extractible par rapport à l'énergie cinétique maximale accumulée. Le rapport de ces deux quantités définit la profondeur de charge ou de décharge (PDC).

$$PDC = \frac{E_{cmax} - E_{cmin}}{E_{cmax}} = \frac{r^2 - 1}{r^2} \quad (\text{I.12})$$

Avec  $r = \frac{\Omega_{max}}{\Omega_{min}}$

La variation de la profondeur de décharge en fonction du rapport des vitesses de rotation du volant est illustrée sur la figure 4.

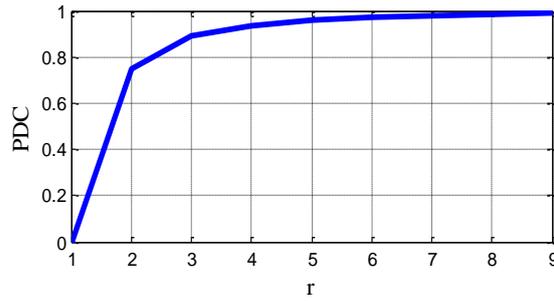


Fig.I.4 Allure de PDC en fonction de r

Pour un rapport r de 3 permet de récupérer presque 90% de la puissance stockée.

### I.2.8 Cycle de fonctionnement du volant

Supposant que la charge et la décharge s'effectuent à puissance constante et égale à la puissance maximale du convertisseur électronique, où les pertes d'autodécharge s'effectuent également à puissance constante.

Les énergies électriques utile et absorbée sont notées respectivement  $E_u$ ,  $E_{abs}$ . Le rendement énergétique global du dispositif de stockage est défini par le rapport de l'énergie utile sur l'énergie absorbée. De ces considérations il en ressort que l'expression du rendement global  $\eta_g$  peut être écrite sous la forme suivante:

$$\eta_g = \frac{E_u}{E_{abs}} = \frac{\eta_{conv}^2}{1 + \left(\frac{t_s}{t_d}\right)(1 - \eta_s)} \quad (I.13)$$

Avec:  $\eta_{conv}$ : Rendement en puissance du convertisseur;  $\eta_s$ : Rendement en puissance du système durant la phase de maintien (ni stockage ni déstockage)

Le schéma explicatif du cycle de fonctionnement du système de stockage inertiel est montré sur la figure I.5.

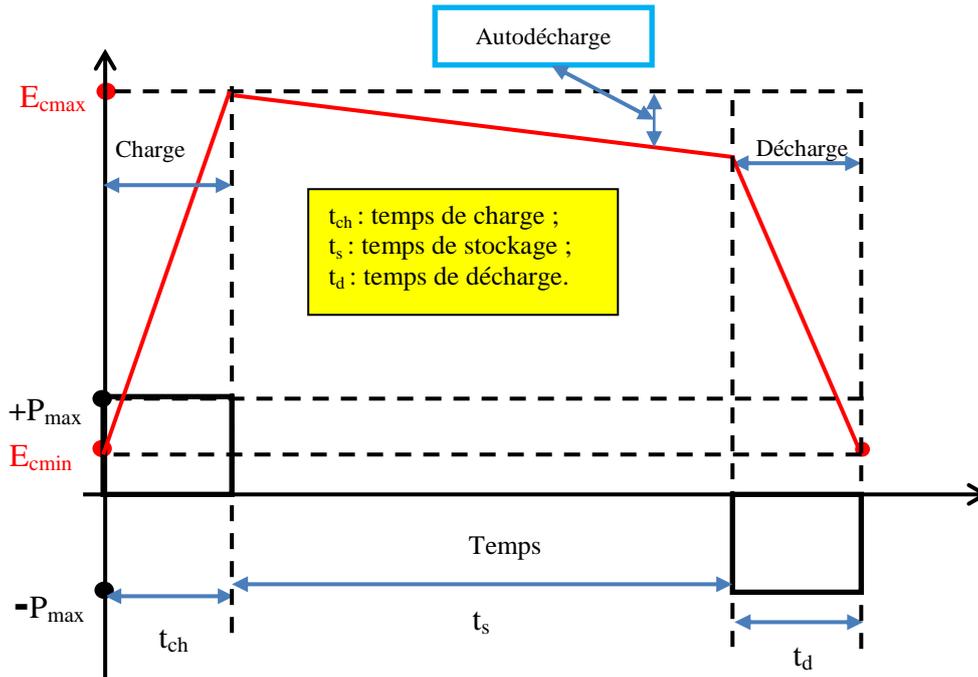


Fig.I.5. Cycle de fonctionnement du système de stockage inertiel

**Situation 1 : L'énergie cinétique d'un cylindre en rotation.** On désire calculer l'énergie cinétique d'un cylindre de cuivre de 3 m de rayon et de 2 m de hauteur qui tourne autour de son axe de symétrie à 500 tours par minutes. (Le cuivre a une masse volumique  $\rho$  de  $8900 \text{ kg/m}^3$ ).

Évaluer la masse totale du cylindre :

$$m = \rho \cdot \pi \cdot R^2 \cdot H = 8900 \cdot \pi \cdot 3^2 \cdot 2 = 5.03 \cdot 10^5 \text{ kg}$$

Évaluer le moment d'inertie du cylindre :

$$J = \frac{1}{2} m \cdot R^2 = \frac{1}{2} \cdot 5.03 \cdot 10^5 \cdot 3^2 = 2.26 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

Évaluer la vitesse angulaire de rotation :

$$\Omega = \frac{500 \text{ tours}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \text{rad}}{1 \cdot \text{tour}} = 52.36 \frac{\text{rd}}{\text{s}}$$

Nous pouvons maintenant évaluer l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2} J \cdot \Omega^2 = \frac{1}{2} \cdot 2.26 \cdot 10^6 \cdot (52.36)^2 = 3.1 \cdot 10^9 \text{ Joule}$$

**Situation 2:** Rotation d'un volant dont son moment d'inertie est de  $352.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

a- Phase de charge, on communique à ce volant une vitesse angulaire  $\Omega = 300 \text{ tr/mn}$ .

Calculer l'énergie cinétique correspondante.

$$E_c = \frac{1}{2} J \Omega^2 = \frac{1}{2} 352,8 \left( \frac{300,2 \cdot \pi}{60} \right)^2 = 1,74 \cdot 10^5 \text{ Joule}$$

b- Phase de décharge, la vitesse de rotation du volant diminue et atteint 297 tours /minute. Calculer l'énergie cinétique restituée durant de décharge.

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} J \Delta \Omega^2 = \frac{1}{2} 352,8 \left( \frac{2 \cdot \pi}{60} \right)^2 (\Omega_1^2 - \Omega_2^2) = 3,46 \cdot 10^3 \text{ Joule.}$$

c- Ce ralentissement dure 4 secondes. Calculer la puissance moyenne développée par le volant.

$$P = \frac{\Delta E_c}{\Delta t} = \frac{3,46 \cdot 10^3}{4} = 866 \text{ W.}$$

### Situation 3:

Des alimentations ininterrompues (onduleurs) utilisent des volants d'inertie comme unité de stockage d'énergie, voir figure I.6.

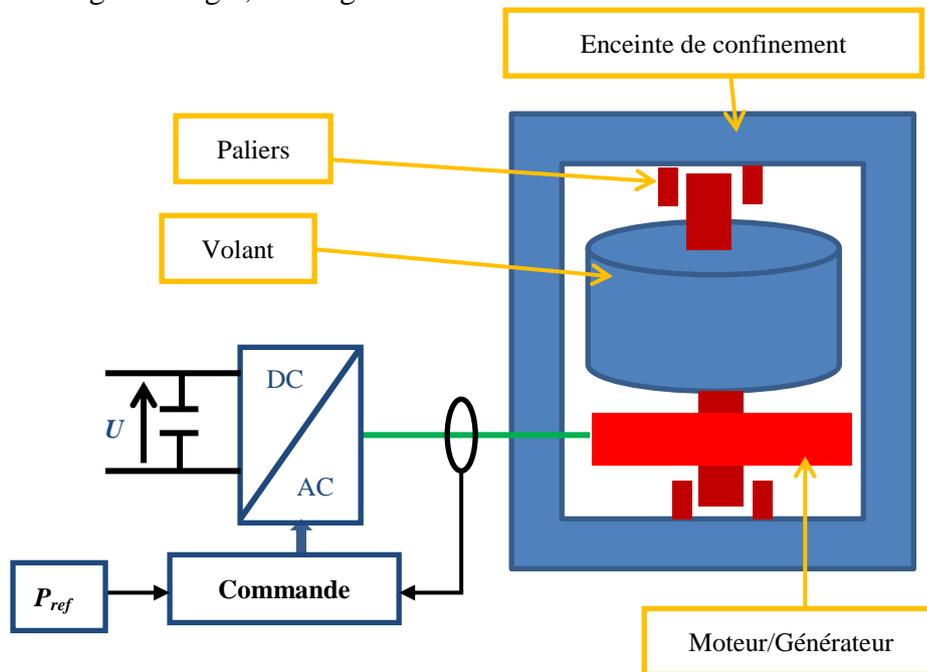


Fig.I.6. Alimentation électrique avec volant d'inertie

1- Calculer le moment d'inertie d'un volant permettant de stocker 2 kWh pour une vitesse de rotation de 40000 tr/min.

La relation donnant l'énergie cinétique pour un dispositif de moment d'inertie  $J$  tournant à la vitesse angulaire  $\Omega$  est  $E_c = \frac{1}{2} J \Omega^2$  avec  $E_c$  en Joule et  $\Omega$  en rad/s.

2 kWh correspondent à  $2 \cdot 3600 = 7,2$  MJ et 40000 tr/min correspondent à  $\frac{4000 \cdot 2\pi}{60} = 4189$  rd/s

$$\text{D'où } J = \frac{2E_c}{\Omega^2} = \frac{2 \cdot 7,2 \cdot 10^6}{4189^2} = 0,821 \text{ kg} \cdot \text{m}^2.$$

2- Le moment d'inertie d'un cylindre plein tournant autour d'un axe est donné par la relation

$$J = \frac{1}{2} m \cdot R^2 \text{ avec } m \text{ la masse du cylindre et } R \text{ son rayon.}$$

Calculer la masse du cylindre du volant d'inertie précédent pour un rayon égal à 10 cm.

$$m = \frac{2J}{R^2} = \frac{2,0,821}{(0,1)^2} = 164 \text{ kg.}$$

3- Calculer la durée pendant laquelle il restitue l'énergie emmagasinée si la puissance est égale à 110 kW.

$$\Delta E = P \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{\Delta E}{P} = \frac{2}{110} = 18,2 \cdot 10^{-3} \text{ h} \approx 65 \text{ s}$$

#### Situation 4:

##### Capacité énergétique d'un volant

L'inertie  $J$  (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^2$ ) d'un cylindre plein de rayon  $R$  (en  $\text{m}$ ), de hauteur  $h$  et de masse  $m$  (en  $\text{kg}$ ) est  $J = \frac{1}{2} mR^2$ .

On cherche à maximiser l'énergie cinétique stockée  $E_c = \frac{1}{2} J\Omega^2$ .

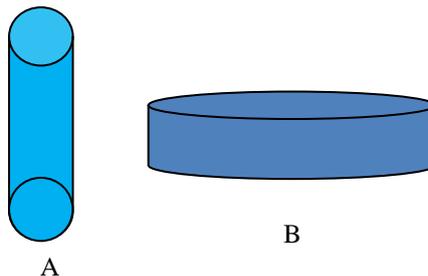
1. Si le rayon  $R$  du cylindre est multiplié par 2, dans quelle proportion varie son inertie  $J$  ?

$$J' = \frac{1}{2} m(2R)^2 = \frac{1}{2} m \cdot 4 \cdot R^2 = 4 \cdot J; \text{ } R \text{ est multiplié par } 2 \Rightarrow \text{ que } J \text{ est multiplié par } 4.$$

2. Quel profil privilégié pour augmenter l'inertie (et donc à  $\Omega$  donnée, augmenter l'énergie  $E_c$ ) ?

Chaque partie du cylindre tourne à la même vitesse angulaire  $\Omega$ . Cependant les parties les plus éloignées du centre ont une vitesse tangentielle plus élevée que les parties centrales. Les parties périphériques du cylindre, allant à une vitesse plus élevée, sont soumises à des efforts mécaniques plus importants. Chaque matériau est alors caractérisé par une vitesse limite  $V_{plim}$  au-delà de laquelle le cylindre subirait des déformations irréversibles pouvant mener à la destruction du volant.

Donc le profil (A) est privilégié.



#### Situation 5:

##### Dimensionnement de l'ensemble Volant – Machine – Convertisseur

L'énergie cinétique stockée par le volant sera prélevée et restituée à un réseau électrique. Ainsi, le volant est solidaire d'une machine électrique pilotée par un convertisseur d'électronique de puissance.

En **charge**, le convertisseur pilote la machine électrique de sorte qu'elle fonctionne en **moteur**, le volant est **accélééré**, il emmagasine donc de l'énergie.

En **décharge**, le convertisseur pilote la machine électrique de sorte qu'elle fonctionne en **générateur**, le volant est **freiné**, l'énergie est restituée au réseau électrique.

On dimensionne l'ensemble comme suit :

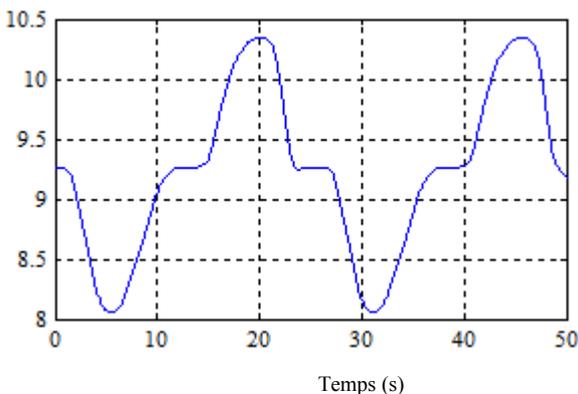
- Le volume du volant détermine (pour un matériau donné) la capacité énergétique  $E_{cmax}$ .
- On choisira la constante de temps  $\tau$ , en fonction du type de besoin :  $\tau$  petit pour des appels répétés de puissance,  $\tau$  grand pour assurer l'autonomie. On donne  $\tau = E_{cmax} / Pmax$  ( $\tau$  en s,  $E$  en J et  $P$  en W).
- La taille du convertisseur électronique augmente avec la puissance maximale  $Pmax$  qui y transite.
- Le rayon  $R$  du volant fixe la vitesse de rotation maximale  $\Omega_{max}$ .
- Enfin, la taille de la machine augmente avec le couple  $C$  (en N.m) =  $Pmax / \Omega_{max}$ .

**I.2.9 Participation du système de stockage au service système**

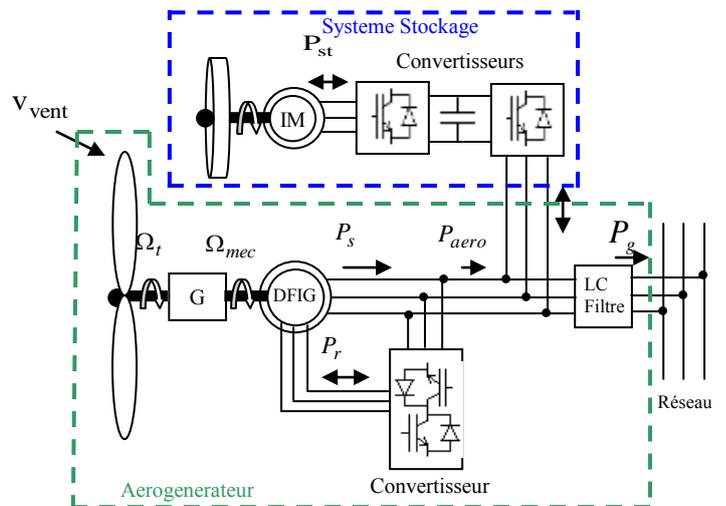
Les aérogénérateurs à vitesse variable permettent de capter et de convertir le maximum de puissance disponible sur l'arbre de la turbine. La puissance captée est fluctuante qui est une conséquence de l'intermittence du vent. D'où la production éolienne est stochastique, ce fait rend les éoliennes comme charges négatives, ne participent pas aux services système.

La charge doit recevoir une puissance bien lissée, pour ce faire, l'intégration du système de stockage dans les aérogénérateurs est indispensable. Le rôle du système de stockage est d'absorber le surplus de puissance de la demande de la charge, puis la restituer au déficit de puissance demandé par la charge.

Sur la figure I.7 est représenté le système aérogénérateur associé avec le système de stockage inertiel.



**Fig.I.8** Profil du vent



**Fig.I.7** Structure étudiée

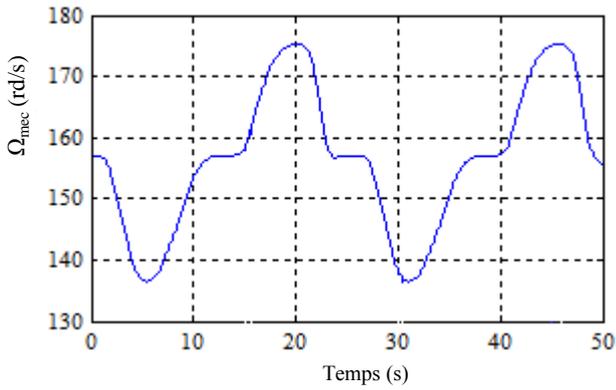


Fig. I.9 Vitesse de rotation de la MADA

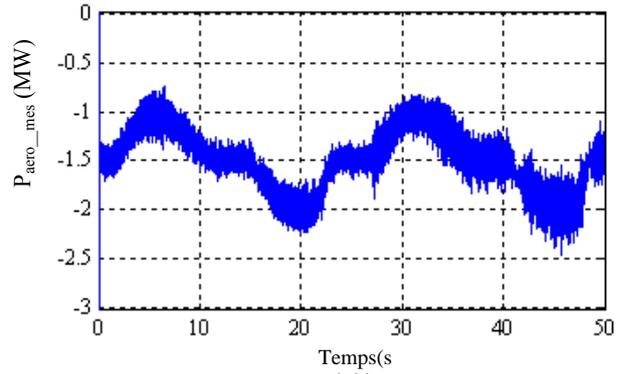


Fig. I.10 Puissance active générée

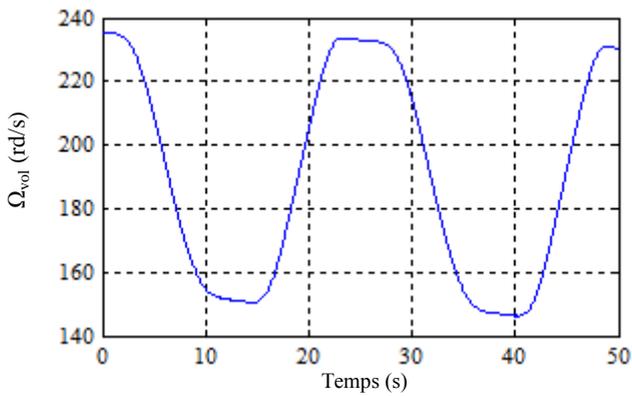


Fig. I.11 Vitesse du volant.

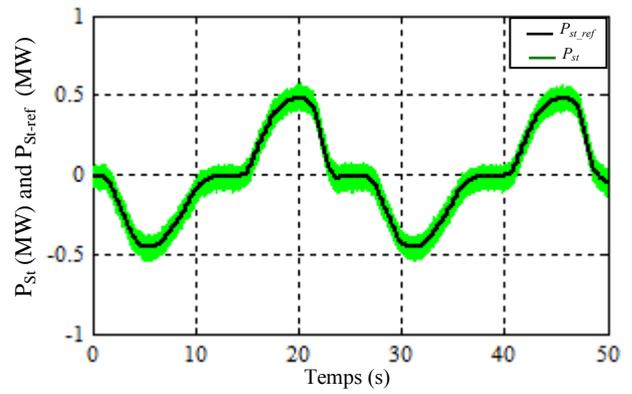


Fig. I.12 Puissance active du Volant et sa référence

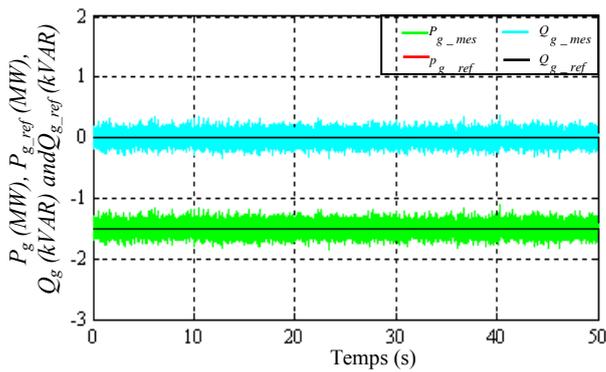


Figure I.13 Puissance active et réactive du réseau

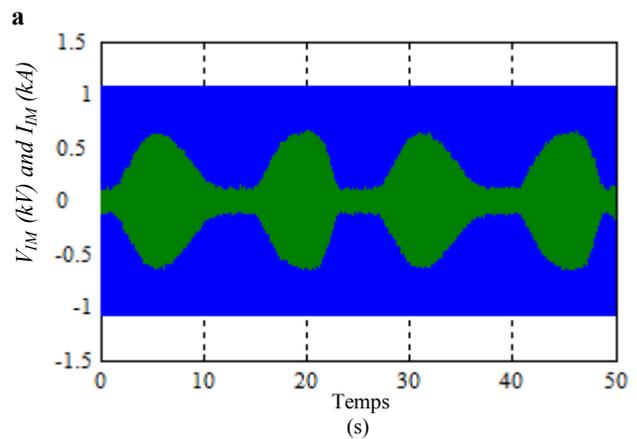


Fig. I.14 (a)-Tension et courant d'une phase

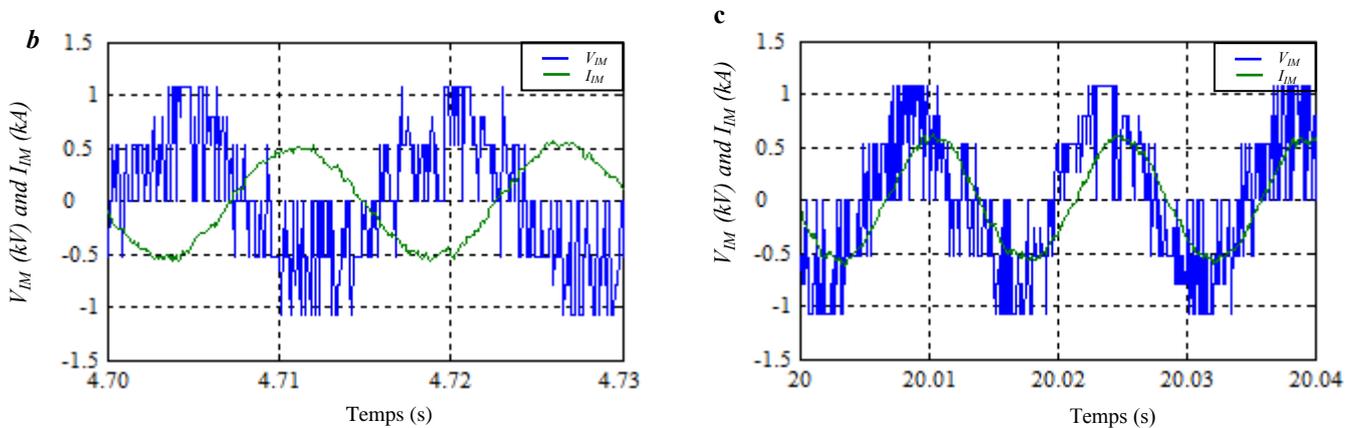


Fig. I.14 Tension et courant d'une phase mis en jeu au niveau du système de stockage.  
(b)- Zoom sur une période de déstockage ; (c)- Zoom sur une période de stockage

Le profil du vent appliqué à l'aérogénérateur est illustré sur la figure I.8. La turbine entraînant le générateur tourne à une vitesse de rotation variable qui est l'image du profil du vent voir figure I.9. Il ressort en conséquence la variabilité de la puissance produite du générateur voir figure I.10.

Sur la figure I.11 est montrée l'évolution de la vitesse de rotation du volant d'inertie, et on constate que la vitesse croît durant la phase de charge (absorption du surplus de production éolienne) et décroît durant la phase de décharge (compensation du déficit de puissance) voir figure I.12 où est montrée le sens d'écoulement de la puissance mise en jeu dans le système de stockage inertiel. Ce fait contribue à la stabilité de la puissance émise à la charge voir figure I.13.

Tension et courant d'une phase mis en jeu au niveau du système de stockage sont représentés sur figure 14-a- , et sont déphasés d'un angle compris entre  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$  durant la période de décharge (fonctionnement en mode générateur) voir figure 14-b- , et 0 à  $\frac{\pi}{2}$  durant la période de charge (fonctionnement en mode moteur) voir figure I.14-c-.

### I.3 Stockage hydraulique

Les systèmes de production d'énergie renouvelable sont très explorés du fait d'un intérêt lié au développement durable. Le développement de ces derniers est lié à l'amélioration de la qualité de l'énergie qu'ils produisent. Ce fait passe l'intégration des systèmes de stockage de l'énergie.

Toutefois, pour des échelles de puissances susceptibles d'influer sur le réseau, le moyen de stockage le plus adapté demeure les systèmes de turbinage/pompage.

L'hydroélectricité, qui est la plus ancienne forme d'énergie renouvelable à énergie finale électrique.

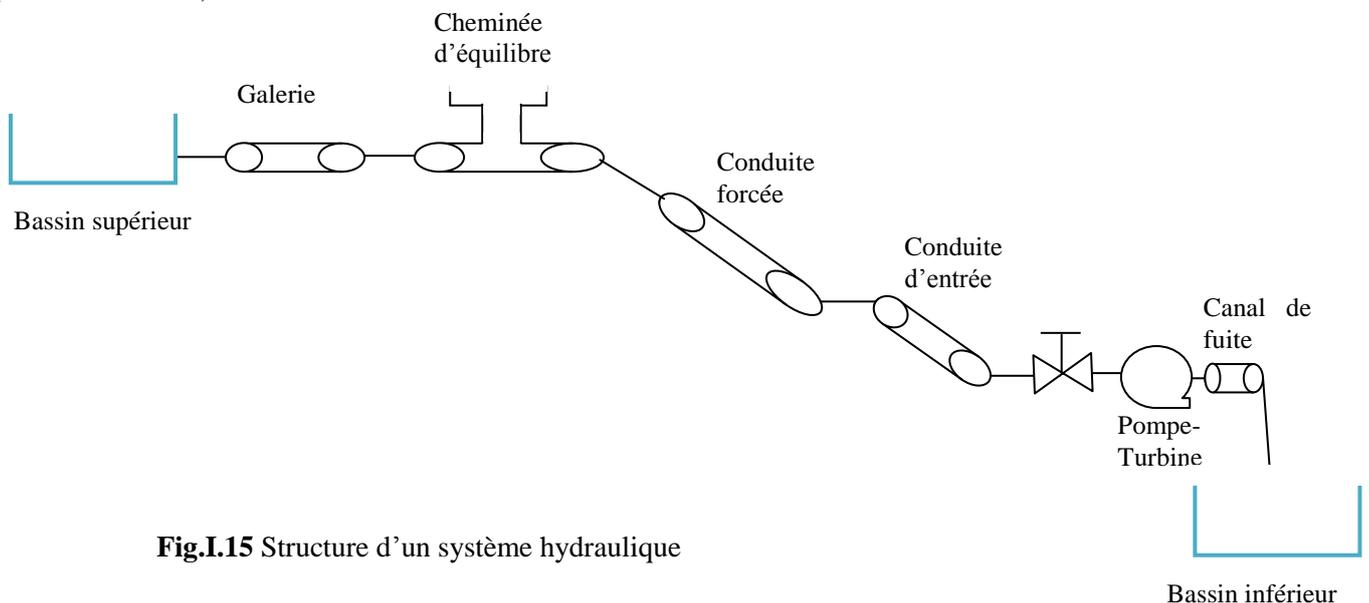
Les centrales hydrauliques se distinguent par leurs puissances en deux grandes principales catégories. La grande centrale hydraulique généralement supérieure à une dizaine de mégawatts et la petite hydraulique est inférieures à 10 MW. La grande centrale hydraulique est en forte décroissance d'une part à cause de l'exploitation de la quasi-totalité des sites à travers le monde, d'autre part, à cause des conséquences environnementales engendrées par les aménagements y inhérents, à savoir :

- L'intégrité du paysage ;
- La qualité de la faune subaquatique.

En revanche un fort potentiel est disponible pour la petite centrale hydraulique, ce qui lui donne une place importante dans le mix énergétique futur à base du renouvelable, en vue d'alimenter les sites isolés et le renforcement du réseau local ou interconnecté.

### I.3.1 Système hydraulique

Le système hydraulique est représenté dans la figure.I.15 compose d'un bassin amont (bassin supérieur), d'une galerie d'amenée, d'une cheminée d'équilibre, d'une conduite forcée, d'une conduite d'entrée alimentant la pompe-turbine, d'une conduite de restitution et d'un bassin aval (bassin inférieur).



**Fig.I.15** Structure d'un système hydraulique

### I.3.2 Fonctionnement d'une centrale hydroélectrique

L'eau qui va s'écouler du bassin supérieur vers un mécanisme de production d'énergie. Le débit est contrôlé par des vannes. A la sortie de la conduite, l'eau est projetée sur une turbine. Cette turbine est couplée à un alternateur, ce dernier va transformer l'énergie cinétique de l'eau

en énergie électrique. Puis, un transformateur élève la tension produite par l'alternateur afin qu'elle puisse être facilement transportée dans les lignes du réseau de distribution électrique voir figure I.16. Les centrales hydroélectriques produisent de l'électricité de manière très efficace. En fait, elles convertissent environ 90 % de l'énergie de l'eau en électricité. Le rendement des centrales hydroélectriques est plus important que tout autre type de production d'énergie électrique.

L'eau se trouvant à une certaine hauteur, elle possède une énergie potentielle.

$$E_p = m.g.h \quad (\text{I.14})$$

Avec :  $E_p$ : Energie potentielle;  $m$ : Masse;  $g$ : Accélération de la pesanteur;  $h$ : Hauteur.

Dès la chute de l'eau dans la conduite, l'énergie potentielle se transforme en énergie cinétique.

$$E_c = \frac{1}{2}m.V^2 \quad (\text{I.15})$$

Avec :  $E_c$ : Energie cinétique;  $m$ : Masse;  $V$ : Vitesse.

NB: A la centrale l'énergie potentielle est quasiment transformée en énergie cinétique.

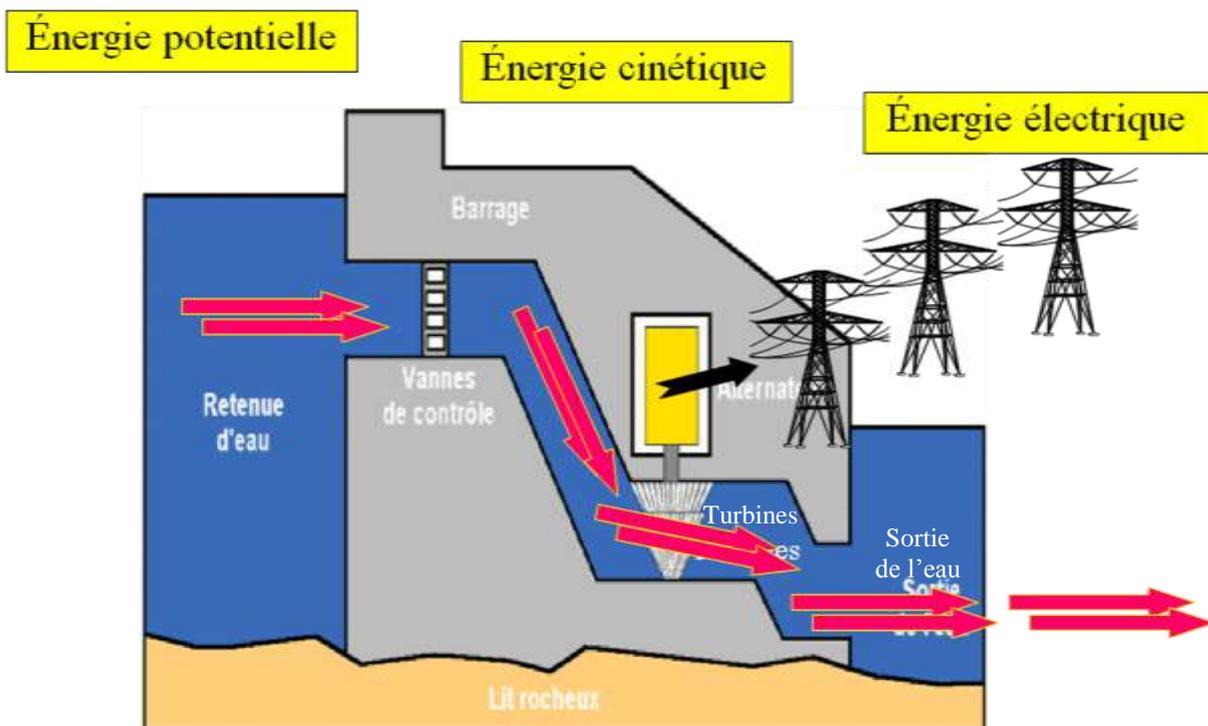


Fig.I.16 Vue globale d'une centrale hydraulique

### I.3.3 Différents types de turbine

Les turbines sont classées en deux types,

#### a- Turbines à axe vertical

Sur la figure I.17 est représentée la turbine à axe vertical.

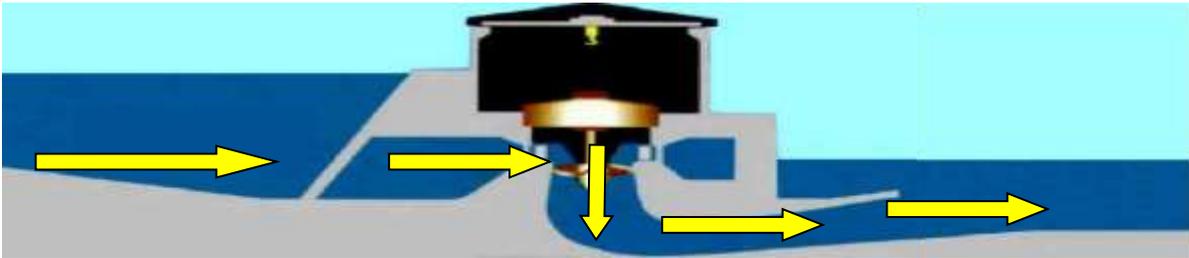


Fig.I.17 Turbine à axe vertical

#### b- Turbines à axe horizontal

La turbine à axe horizontal est représentée sur la figure I.18.

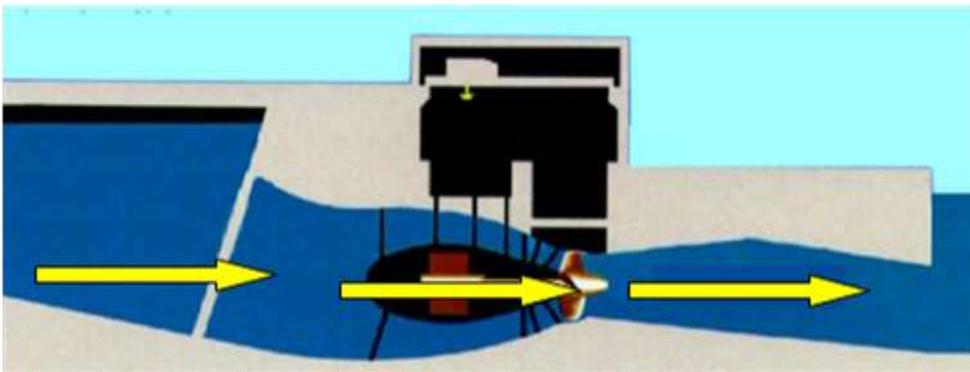


Fig. I 18 Turbine à axe horizontal

### I.3.4 Types de centrales électriques

On distingue deux types de centrales hydroélectriques :

#### ✓ Accumulation :

Ce sont des centrales qui sont alimentées par des barrages à accumulation. Ces derniers se caractérisent par un faible débit d'eau mais par une grande différence de hauteur entre le barrage et la turbine. Elles sont souvent sous terraines et sont très pratiques.

En effet, les turbines d'une centrale à accumulation peuvent être arrêtées ou mises en marche très rapidement. En cas d'arrêt, l'eau reste dans le barrage et dans la conduite forcée.

Sur la figure I.19 est montrée une photo d'un barrage à accumulation.

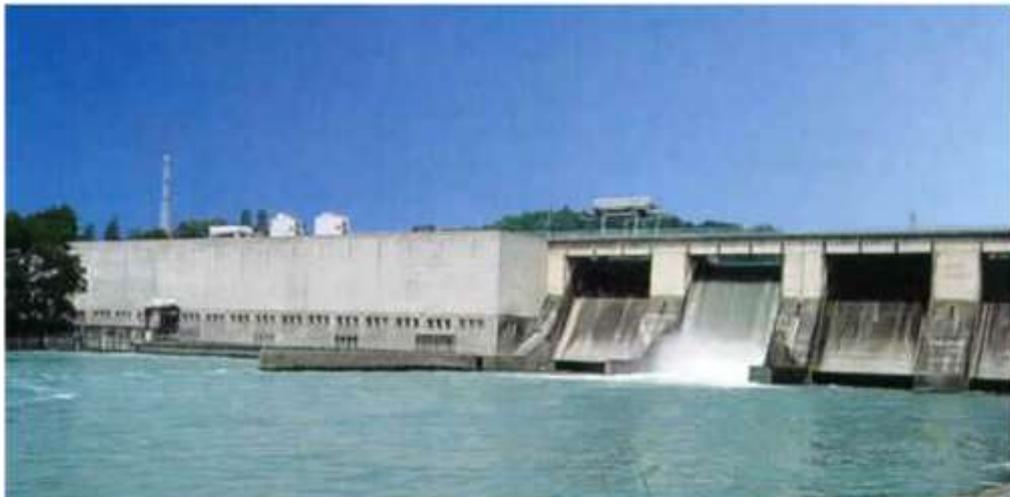


**Barrage à accumulation de Cabora Bassa (Mozambique)**

**Fig. I.19** Barrage à accumulation

✓ Centrales au fil de l'eau :

Ce sont des centrales qui fonctionnent avec des barrages construits sur des rivières à très grand débit. Cependant, leur hauteur de chute est très petite. Elles sont construites à l'intérieur du barrage et elles doivent fonctionner 24h sur 24. En effet, le débit de la rivière étant élevé, le barrage ne pourrait contenir toute l'eau qui s'accumulerait dans le barrage. Sur la figure I.20 est illustrée la photo d'une centrale au fil de l'eau.



*Centrale au fil de l'eau*

**Fig. I.20** Centrale au fil de l'eau

### I.3.5 Types de barrages

Pour être capable de construire un barrage, on doit dévier l'eau de la rivière. Pour ce faire, on utilise des digues ou des canaux de faible dimension. On les érige en amont de l'emplacement futur du barrage. Pendant la construction, la rivière est détournée à l'aide de galeries ou de conduites. Il existe 3 types de barrages.

#### 1-Barrages-voûtes

Les barrages-voûtes sont des ouvrages imposants. Ils résistent à la poussée de l'eau en la transmettant au flanc de la vallée. Ceci est rendu possible par une forte courbure horizontale et parfois une faible courbure verticale, qui reporte la poussée de l'eau sur le sol. C'est le type de barrages le plus utilisé car ils n'exigent qu'une faible quantité de béton comparativement aux autres.

#### 2-Barrage-poids

Ce sont des barrages qui n'utilisent que leur énorme masse pour résister à la pression de l'eau. Ce sont des barrages qui nécessitent une immense quantité de béton. En général ceux que l'on construit dans les ruisseaux sont des barrage-poids.

#### 3-Barrages poids-voûtes

Ce type de barrage est l'intermédiaire entre le barrage-voûte et le barrage-poids. Il présente une courbure horizontale, comme les barrages-voûtes. Mais de profil, il possède une forme triangulaire digne des barrage-poids. Ce type de barrage reste pourtant très peu utilisé, les ingénieurs préférant construire soit un barrage-voûte soit un barrage-poids.

### I.3.6 Avantages et inconvénients

#### a- Avantages:

- Renouvellement constant de l'énergie motrice grâce au mécanisme du cycle de l'eau ;
- Facilité d'entretien et faible usure du matériel qui travaille à température modéré ;
- Haut niveau du rendement des machines ;
- Aucun risque de pollution.

#### b- Inconvénients:

- Modifie l'aspect naturel du site ;
- Le barrage présente un risque pour les personnes en aval.

### I.3.7 Classification des centrales hydroélectriques

Les centrales hydroélectriques peuvent être classées en fonction de : la hauteur de la chute (faibles (<30m), moyennes (30-100m) et hautes chutes (>100m)), de la puissance (Pico, Micro, Mini, Petite, Moyenne et Grande centrale, voir le tableau I.2).

Tableau I. 2: Classification des centrales hydroélectrique selon la puissance		
	Puissance minimale	Puissance maximale
Grande centrale	+ 100MW	+ 100MW
Moyenne centrale	10 MW	100MW
Petite-centrale	1 MW	10 MW
Mini-centrale	100kW	1 MW
Micro-centrale	5 kW	100kW
Pico-centrale	0 kW	5 kW

### I.3.8 Turbine hydraulique

La turbine hydraulique est l'interface entre l'énergie de l'eau et le générateur d'électricité. Le principe est de transformer l'énergie hydraulique en énergie mécanique avec un rendement maximal. On distingue deux types de turbines et ce en fonction de l'endroit où sont exploitées :

- Turbines à action ;
- Turbines à réaction.

Dans les turbines à action l'énergie potentielle totale est transformée en vitesse dans le distributeur fixe. L'écoulement est uniquement dévié dans le rotor (Exemple : turbine Pelton, Cross flow).

Dans les turbines à réaction, l'énergie potentielle est convertie en partie dans le distributeur, et en partie dans le rotor. Dans le rotor, une différence de pression existe entre l'entrée et la sortie. L'écoulement est dévié et accéléré dans le rotor. (Exemples : turbines Francis, Kaplan).

#### I.3.8.1 Turbine à action

La turbine Pelton représentée sur la figure I.21 a été inventée par l'américain Lester Allan Pelton en 1879. Elle est constituée d'une roue à augets qui est mise en mouvement par un ou plusieurs jets d'eau. Elle est performante pour des hauteurs de chute supérieures à 100 m et des débits compris entre 0, 2 et 8 m<sup>3</sup>/s.

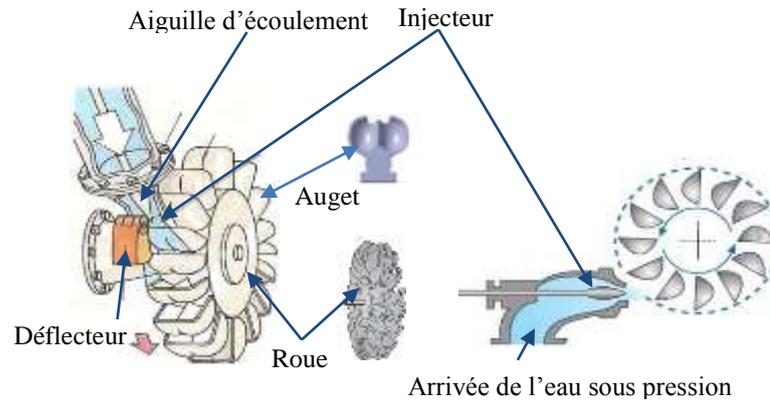


Fig. I.21 Turbine Pelton

La turbine Cross-flow ou Banki-Mitchell a été inventée par l'ingénieur Australien Mitchell en 1903, développée par le professeur Hongrois Banki et améliorée et commercialisée par l'ingénieur mécanicien Allemand Ossberger en 1920 (Figure (I.22)). Elle est utilisée pour des hauteurs de chute maximales de l'ordre de 200 m.

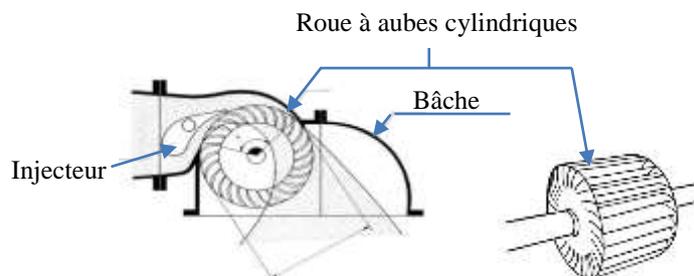


Fig.I.22 Turbine Banki

### I.3.8.2 Turbine à réaction

La turbine Francis est développée en 1848 par James Bicheno Francis. Elle est adaptée pour des hauteurs de chute moyennes (de 30 à 300m), pour des puissances et débits moyens ou forts (de quelques kW à plusieurs centaines de MW avec des débits de 10 à 700 m<sup>3</sup>/s). Les aubes de la roue se comportent de la même façon qu'une aile d'avion : l'écoulement de l'eau provoque sur le profil de l'aube une force hydrodynamique qui induit alors un couple sur l'arbre de la turbine. Ainsi, la force portante résulte d'une différence de pression entre les deux faces du profil de l'aube voir figure I.23.

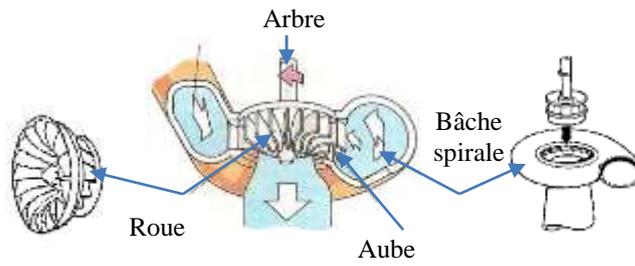


Fig.I.23 Turbine Francis

La turbine Kaplan (ou turbine hélice) a été inventée en 1913 par le professeur Autrichien Viktor Kaplan. Ces turbines sont utilisées pour des débits très importants qui peuvent aller jusqu' à 350 m<sup>3</sup>/s. Par contre, les hauteurs de chute ne dépassent pas les 40 m figure I.24

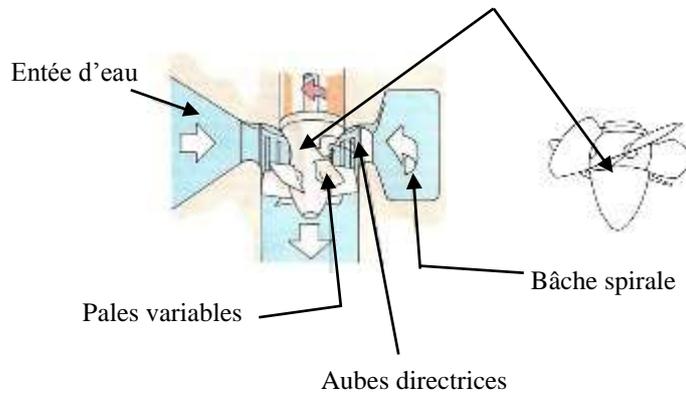


Fig.I.24 Turbine Kaplan

Le domaine d'utilisation des différents types de turbine hydraulique en fonction de la chute nette et du débit d'eau est illustre sur la figure (I.25).

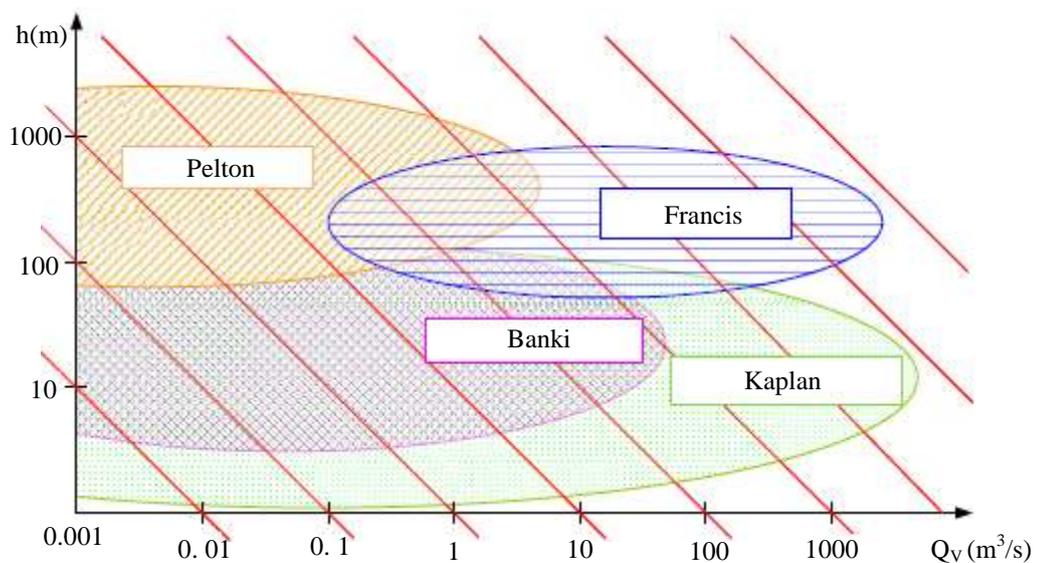


Fig.I.25 Classification des turbines hydrauliques

### I.3.9. Modèle de la station de pompage

La figure I.26 présente le schéma d'une station de pompage, qui a pour mission principale de stocker la puissance abondante du système sous forme d'énergie potentielle de l'eau dans le bassin supérieur.

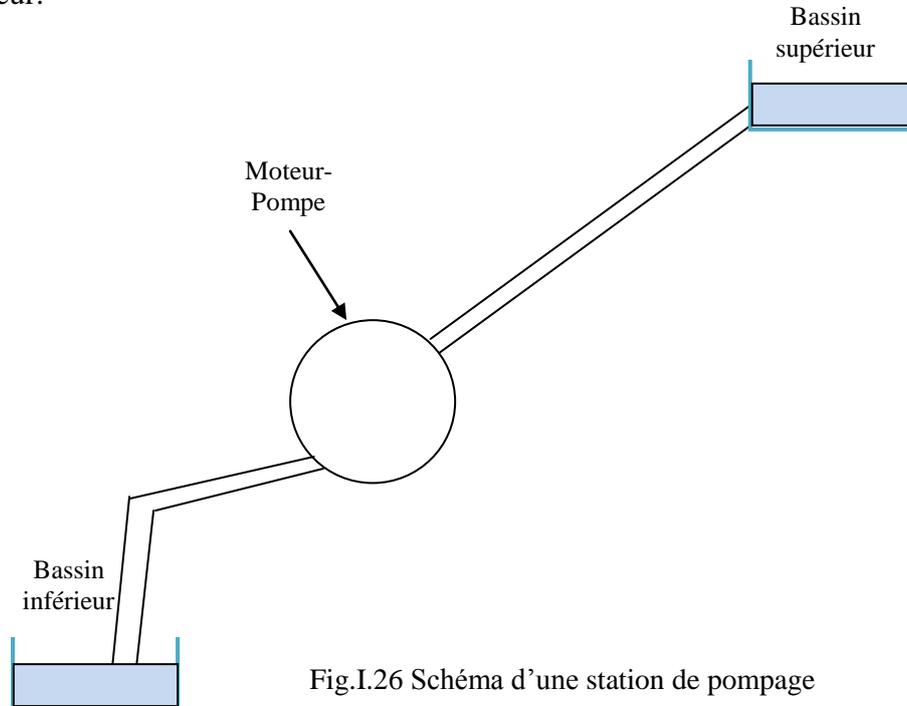


Fig.I.26 Schéma d'une station de pompage

La pompe est caractérisée par :

- **Son débit volumique :**

$$Q_v = \frac{V}{t} = v \cdot S \quad (\text{I.16})$$

Avec :  $Q_v$  : Débit volumique d'eau [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] ;  $V$  : Volume d'eau [ $\text{m}^3$ ] ;  $v$  : Vitesse de l'eau [ $\text{m/s}$ ] ;  
 $S$  : Section du tuyau [ $\text{m}^2$ ].

- **Ses pressions :**

1- Sa pression au refoulement

$$P_r = \rho_{eau} \cdot g \cdot h_r \quad (\text{I.17})$$

Avec :  $P_r$  : Pression au refoulement [Pa] ;  $h_r$  : hauteur de l'eau au refoulement [m] ;  $\rho_{eau}$  : Masse volumique de l'eau = 1000 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] ;  $g$  : Accélération de la pesanteur = 9,81 [ $\text{m}/\text{s}^2$ ].

2- Sa pression à l'aspiration

$$|P_a| = \rho_{eau} \cdot g \cdot h_a \quad (\text{I.18})$$

Avec :  $h_a$  : hauteur d'eau à l'aspiration [m] ;  $P_a$  : Pression à l'aspiration [Pa].

### 3- Sa hauteur manométrique totale

$$h_{mt} = h_r + h_a = \frac{P_r + |P_a|}{\rho_{eau} \cdot g} = \frac{P_r - P_a}{\rho_{eau} \cdot g} \quad (I.19)$$

- Sa différence de pression

$$\Delta P_{pompe} = P_r - P_a = \rho_{eau} \cdot g \cdot h_{mt} \quad (I.20)$$

- Sa puissance utile

La puissance  $P_u$  est la puissance récupérée par le liquide grâce à la pompe :

$$P_{pu} = \Delta P_{pompe} \cdot Q_v = Q_m \cdot g \cdot h_{mt} \quad (I.21)$$

Avec :

$\Delta P_{pompe}$  en [Pa] ;  $Q_v$  en [ $m^3/s$ ] ;  $P_u$  en [W] ;  $Q_m$  en [kg/s] ;  $g$  en [ $m/s^2$ ] ;  $h_{mt}$  en [m].

- Son rendement

$$\eta_{pompe} = \frac{P_{u\_pompe}}{P_{e\_pompe}} \quad (I.22)$$

Où :  $P_{u\_pompe}$  : Puissance utile [W] ;  $P_{e\_pompe}$  : Puissance électrique consommée par la pompe [W] ;

$\eta_{pompe}$  : Rendement du pompage ;

Le rendement du pompage est souvent calculé expérimentalement. Nous avons en moyenne:

- Pompe centrifuge  $\approx 0,6$  ;
- Pompe à piston  $\approx 0,65$ .

Courbes caractéristiques : sur un même graphique, on trace 3 courbes en fonction du débit volumique :  $h_{mt} = f(Q_v)$  ;  $P_{u\_pompe} = f(Q_v)$  ;  $\eta_{pompe} = f(Q_v)$ .

C'est ainsi que l'on déterminera la zone de débit qui donnera le meilleur fonctionnement pour une pompe donnée.

$$P_{e\_pompe} = g \cdot \frac{Q_v \cdot \rho_{eau} \cdot h_{mt}}{\eta_{pompe}} \quad (I.23)$$

### Situation 1

Une centrale hydro-électrique a un réservoir de superficie  $2.4 \text{ m}^2$  et une capacité de  $8.10 \text{ m}^3$ .

La hauteur nette de la chute d'eau est de 150 mètres. Les rendements de la conduite forcée, de la turbine et de l'alternateur sont respectivement 96%, 92% et 84%.

1- L'énergie électrique qui peut être produite par la centrale électrique :

$$E_e = \eta \cdot m \cdot g \cdot h = \eta \cdot \rho_{eau} \cdot V \cdot g \cdot h = 0,96 \cdot 0,92 \cdot 0,84 \cdot 10^3 \cdot 8 \cdot 10^5 \cdot 9,81 \cdot 150$$

$$E_e = 8733505,53 \cdot 10^5 \text{ Joule}$$

2- Quelle est la chute dans le réservoir, si une puissance de 15000 kW a été fournie pendant 3 heures.

$$\text{La hauteur initiale } h_0 = \frac{V_0}{s} = \frac{8.10^5}{2.4.10^6} = 33,33 \text{ cm}$$

On calcule le nouveau volume  $V_1$  après 3 heures de turbinage,

$$P_{hyd} = \rho \cdot g \cdot \frac{V_1}{t_1} \cdot h = \frac{P_e}{\eta} \Rightarrow V_1 = \frac{P_e \cdot t_1}{\eta \cdot \rho \cdot g \cdot h} = \frac{15000 \cdot 10^3 \cdot 3.3600}{0,96 \cdot 0,92 \cdot 0,84 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 150}$$

$$V_1 = 148394.046 \text{ m}^3$$

$$\text{La nouvelle hauteur } h_1 = \frac{V_1}{s} = \frac{148394.046}{2.4 \cdot 10^6} = 6.18 \text{ cm}$$

$$\text{La chute dans le niveau du réservoir } \Delta h = h_0 - h_1 = 17.17 \text{ cm.}$$

### Situation 2

Une station de transfert d'énergie par pompage (STEP) est constituée d'un réservoir supérieur et d'un réservoir inférieur. Les machines situées dans l'usine proche du réservoir inférieur peuvent fonctionner en turbine, elles convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique ; ou en pompe, elles convertissent l'énergie électrique en énergie mécanique. Lorsque la demande d'énergie électrique est faible (heures creuses), l'eau est remontée du réservoir inférieur vers le réservoir supérieur ; lorsque la demande d'énergie électrique est élevée (heures pleines), l'eau est redescendue du réservoir supérieur vers le réservoir inférieur voir figure I.27.

Hauteur de chute nominale : 926 m, volume utile du réservoir supérieur (retenue d'eau) est de 134,8 hm<sup>3</sup>.

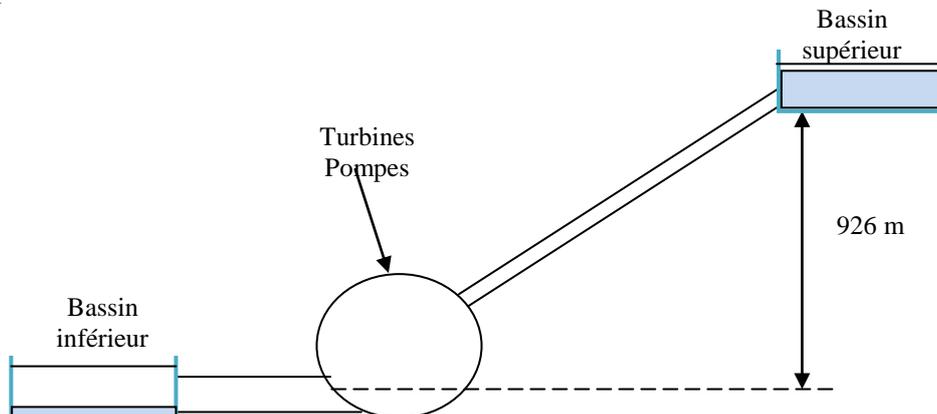


Fig.I.27 Schéma de la STEP

Machines installées :

- Turbines : il y en a quatre. Les alternateurs accouplés ont une puissance utile de 157 MW avec un rendement de 98,5% et les turbines accouplées (Pelton) ont un rendement de 90%.

- Turbines – pompes (réversibles) : il y en a huit. Les machines synchrones (alternateurs / moteurs) accouplées ont une puissance électrique de 149 MW avec un rendement de 98,1% et les turbines pompes accouplées ont un rendement de 89,4% en turbine et 89,8% en pompe.

En une année, l'énergie électrique consommée pour le pompage est égale à 1720 GWh.

1. Calculer l'énergie potentielle de l'eau stockée dans le barrage lorsqu'il est plein (en J puis en MWh).

$$E_p = m.g.h = \rho.V.g.h = 10^3.134.10^6.9,81 * 926 = 1,22.10^{15} \text{ Joule}$$

$$E_p = \frac{1,22.10^{15}}{3600} = 338889 \text{ MWh} \approx 339 \text{ GWh}$$

2. Calculer le rendement global des turbines-pompes en fonctionnement « pompe » et en déduire l'énergie transférée à l'eau pendant une année. Evaluer le nombre de fois qu'une même quantité d'eau est turbinée en une année.

Tenant compte du rendement des machines électriques (synchrones) soit  $\eta_e = 98,1\%$  et du rendement des pompes soit  $\eta_p = 89,8\%$  ce qui donne un rendement global:  $\eta = \eta_e.\eta_p = 0,981.0,898 = 0,88$ .

Les pompes absorbent 1720 GWh (électrique) en une année, l'eau reçoit donc  $1720.0,88=1515$  GWh durant cette année.

Pour évaluer le nombre de fois qu'une même quantité d'eau est turbinée en une année, on divise l'énergie totale fournie à l'eau par l'énergie de l'eau lorsqu'elle est dans le réservoir supérieur  $\frac{1515}{339} \approx 4,5$ .

3. La puissance maximale en production est égale à 1690 MW pendant une heure : Les alternateurs reliés aux turbines sont utilisés à leur puissance utile, ceux reliés aux turbines – pompes fournissant le complément. Calculer l'énergie mécanique nécessaire et en déduire la quantité d'eau turbinée.

Il faut recenser les machines utilisées puis tenir compte de leurs rendements.

#### **Alternateurs reliés aux turbines :**

Puissance utile :  $P_t = 4.157 = 628$  MW ; Rendement global :  $\eta_t = 0,985.0,9 = 0,886$

La puissance mécanique (absorbée) est donc  $P_{mec} = \frac{P_t}{\eta_t} = \frac{628}{0,886} = 709$  MW

Soit 709 MWh pour une heure de fonctionnement.

#### **Alternateurs reliés aux turbines pompes :**

Puissance utile :  $P_{tp} = 1690 - 628 = 1062$  MW ; Rendement global :  $\eta_{tp} = 0,981.0,894 = 0,877$

Puissance mécanique (absorbée) est donc  $P_{mec_p} = \frac{P_{tp}}{\eta_{tp}} = \frac{1062}{0,877} = 1211$  MW

Soit 1211 MWh. pour une heure de fonctionnement.

Au total  $\Delta E = 709 + 1211 = 1920$  MWh d'énergie mécanique sont nécessaires ce qui correspond

à une quantité d'eau.  $m = \frac{\Delta E}{g.h} = \frac{1920.10^6.3600}{9.81.926} = 761.10^6$  kg (Energie est exprimée en joule).

4. La puissance de pointe est égale à 1420 MW pendant 172 heures (la répartition de puissance suit le même principe que pour la question précédente). Calculer l'énergie mécanique nécessaire et en déduire la quantité d'eau turbinée. Combien de temps faut-il pour remonter la même quantité d'eau du réservoir inférieur vers le réservoir supérieur si toutes les pompes sont en fonctionnement ?

Il faut recenser les machines utilisées puis tenir compte de leurs rendements.

Alternateurs reliés aux turbines (inchangé par rapport à la question précédente) : 709 MW soit  $709.172 = 122000$  MWh pour les 172 heures de fonctionnement.

#### Alternateurs reliés aux turbines pompes :

Puissance utile :  $P_{tp} = 1420 - 748 = 792$  MW ; Rendement global :  $\eta_{tp} = 0,981.0,894 = 0,877$

Puissance mécanique (absorbée) est donc  $P_{mec.p} = \frac{P_{tp}}{\eta_{tp}} = \frac{792}{0,877} = 903$  MW, soit

$903 \times 172 = 155000$  MWh pour les 172 heures de fonctionnement.

Au total  $\Delta E = 122000 + 155000 = 277000$  MWh d'énergie mécanique sont nécessaires ce qui correspond à une quantité d'eau  $m = \frac{\Delta E}{g.h} = \frac{277000.10^6.3600}{9,81.926} = 1.1.10^{11}$  kg.

Toutes les pompes en fonctionnement absorbent une puissance électrique de  $8 \times 149 = 1192$  MW. Le rendement global de la chaîne de pompage est  $\eta_p = 0,981 \times 0,898 = 0,881$  ce qui donne une puissance utile (donc fournie à l'eau)  $P_u = 1192 \times 0,881 = 1050$  MW.

Pour remonter la quantité d'eau calculée précédemment, il faut lui fournir  $\Delta E = 276900$  MWh d'où la durée nécessaire  $\Delta t = \frac{\Delta E}{P_u} = \frac{277000}{1050} \approx 264$  h.

## I.4 Stockage sous forme de pression

### I.4.1 Stockage d'air comprimé

Ce type stockage, peut être considéré comme dérivant du stockage par pompage hydraulique. Le stockage d'énergie par air comprimé consiste simplement à convertir l'énergie initiale sous forme de pression d'air (compression) pendant le stockage, et à reconvertir cette pression d'air (détente) sous la forme d'énergie initiale lors de la décharge.

Deux approches fondamentales se dégagent pour améliorer l'efficacité de ce principe de stockage à savoir :

- **Approche adiabatique** : Elle consiste à comprimer l'air au moment du stockage par les moyens classiques, puis à extraire et emmagasiner séparément l'importante chaleur de compression produite, avant de stocker l'air dans une caverne souterraine. La chaleur ainsi accumulée est utilisée au moment du déstockage pour réchauffer l'air comprimé avant de le détendre dans une turbine classique entraînant une génératrice électrique. Cette approche exige donc une bonne isolation thermique vis-vis de l'extérieur et des machines conçues pour des températures de fonctionnement élevées, de l'ordre de 1000 °C.
- **Approche isotherme** : Il s'agit là de comprimer l'air de manière la plus isotherme possible lors du stockage et de le détendre de façon similaire lors de la restitution de l'énergie, ce par des moyens hydrauliques. Cette approche exige un bon échange thermique avec l'environnement pour le maintien de la température constante.
- **Potentiel énergétique de l'air comprimé** : Le potentiel énergétique de l'air comprimé, c'est le travail que pourrait fournir une masse d'air comprimé à l'état  $(P_f, T_a)$  est défini par son énergie pour une transformation réversible qui l'emmènerait à l'état d'équilibre atmosphérique  $(P_a, T_a)$ .

Les processus de compression et détente s'accompagnent de phénomènes thermiques dont l'ampleur est déterminante pour leur efficacité énergétique. La figure I.27 montre la courbe PV (pression-volume) d'un processus de stockage pneumatique d'énergie suivant le cycle de Joule. Ce cycle s'effectue entre l'état initial A ( $P_i, V_i, T_a$ ) caractérisé par la pression initiale  $P_i$ , le volume  $V_i$  et la température ambiante  $T_a$  et l'état final D ( $P_f, V_f, T_f$ ) déterminé par la pression finale  $P_f$ , le volume  $V_f$  et la température ambiante  $T_a$ .

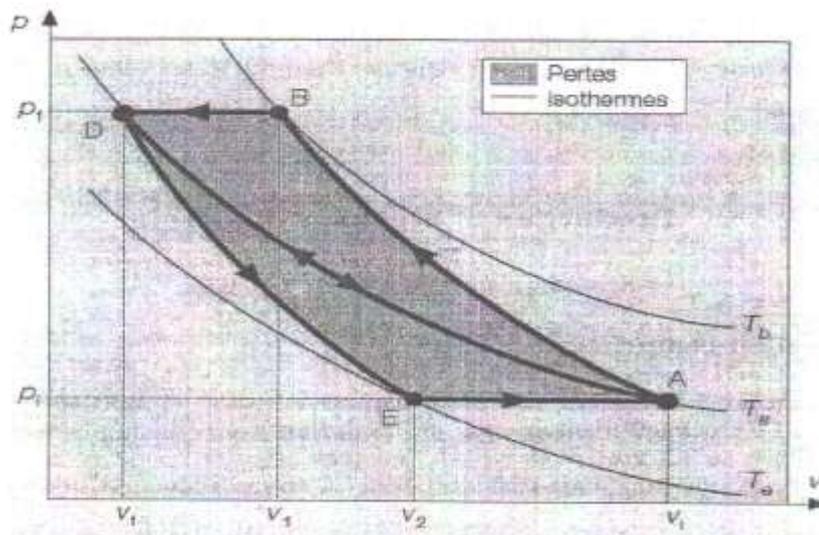


Fig.I.28 Diagramme PV d'un cycle de stockage d'énergie par air comprimé

La phase de stockage est décrite par la compression selon le segment AB et le transvasement à pression constante selon le segment BD. Elle s'accompagne d'une élévation de température de  $T_a$  à  $T_b$ , et l'énergie consommée correspond à l'aire « ABDV<sub>f</sub>V<sub>i</sub> ». La phase de décharge est représentée par la détente selon le segment DE et le transvasement à pression constante selon le segment EA. Elle a pour conséquence un abaissement de température de  $T_a$  à  $T_e$ , et l'énergie produite est indiquée par l'aire « DEAV<sub>i</sub>V<sub>f</sub> ». Il en résulte que l'aire « ABDE » définit les pertes thermodynamiques du cycle : plus l'excursion de température est grande, plus cette aire est large et plus le rendement du cycle est faible. Le cycle idéal est donc celui faisant le trajet ADA le long de l'isotherme à température ambiante  $T_a$ .

L'énergie potentielle  $E_f$  dépend également du type de transformation généralement caractérisée par le facteur polytropique  $n$  – en théorie  $n$  varie entre 1 pour une transformation isotherme idéale et 1.4 pour une transformation adiabatique idéale (sans échange de chaleur avec l'extérieur), mais en pratique il se situe entre ces deux valeurs. L'énergie potentielle  $E_f$  pour une unité de volume de  $1\text{m}^3$  est définie par la relation suivante :

$$E_f = \frac{n}{n-1} P_f \left( 1 - \left( \frac{P_a}{P_f} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right) \quad (\text{I.24})$$

L'énergie potentielle maximale est obtenue pour une détente isotherme à la température ambiante  $T_a$  ; elle est représentée sur la figure I.29. On constate une relation quasi-linéaire avec la pression maximale de service, d'où l'intérêt de stocker à la pression la plus haute possible.

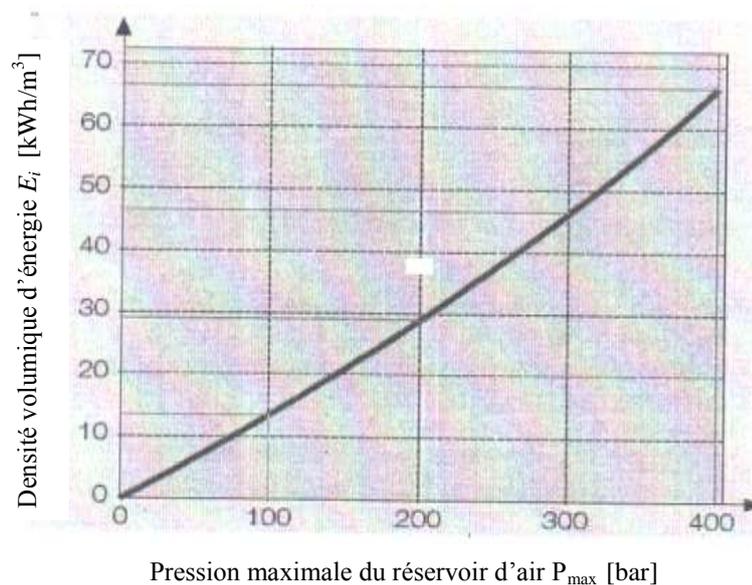


Figure I.29 Pression maximale du réservoir d'air  $P_{\max}$  [bar]

### I.4.2 Stockage a circuit d'air fermé

Ce système de stockage hydropneumatique illustré sur la figure I.30 est dit « à circuit d'air fermé » parce que la masse d'air qu'il contient reste invariante durant son fonctionnement.

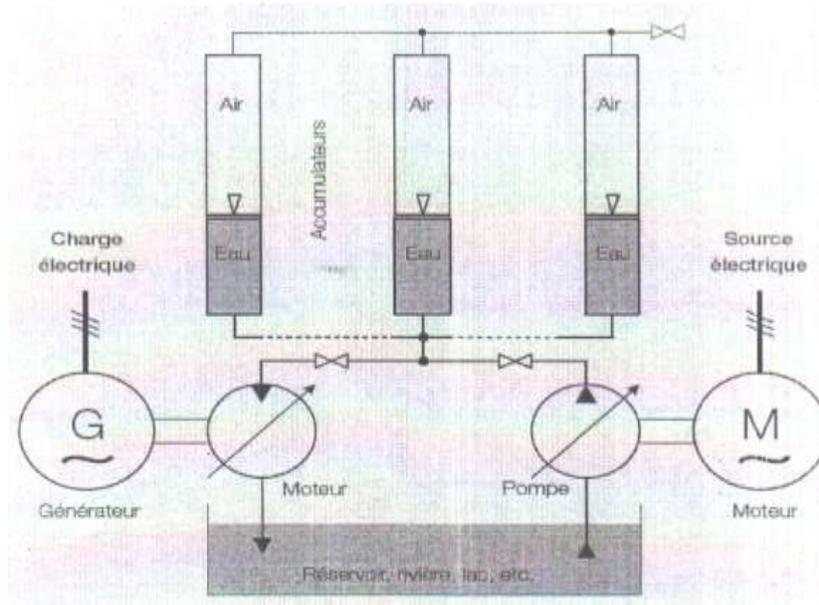


Fig.I.30 Schéma de principe du système de stockage  
Hydropneumatique d'énergie à circuit d'air fermé

L'échange thermique entre l'air et l'eau étant négligeable, les cycles de compression/détente doivent être suffisamment longs pour que l'échange thermique nécessaire à l'isotherme se fasse à travers les parois des accumulateurs.

### I.4.3 Stockage a circuit d'air ouvert :

Schéma de principe du système de stockage hydropneumatique d'énergie à circuit d'air ouvert est illustré sur la figure I.31

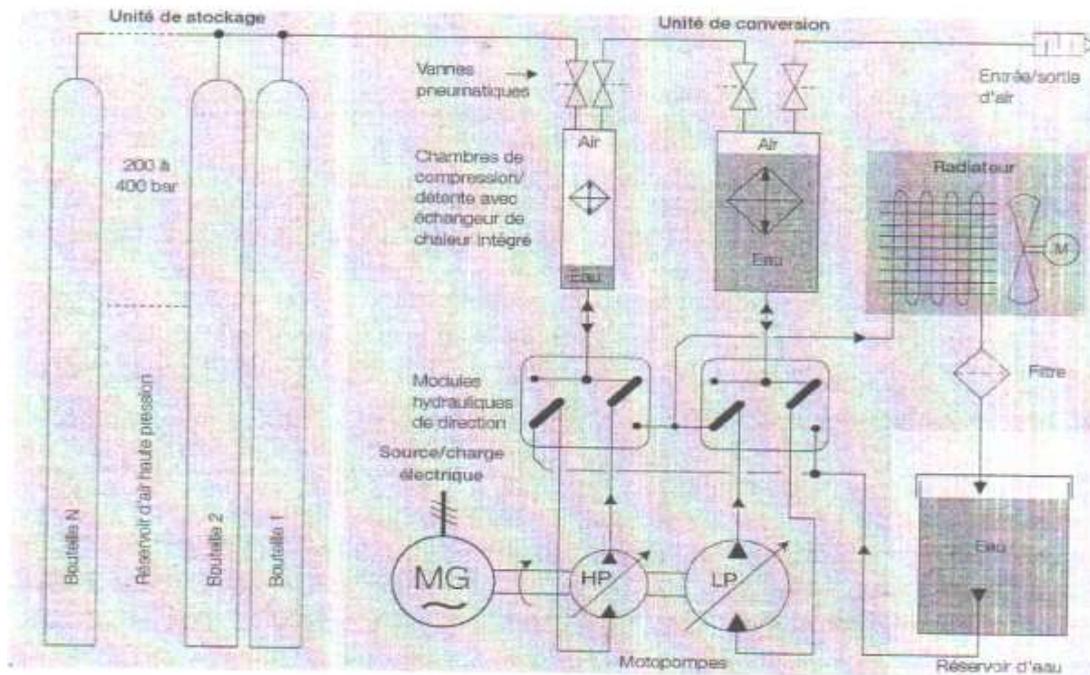


Fig.I.31 Schéma de principe du système de stockage hydropneumatique d'énergie à circuit d'air ouvert

## I.5 Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté le stockage par volant d'inertie, stockage gravitaire et le stockage sous forme de pression. Les modèles mathématiques régissant le fonctionnement des systèmes de stockage et quelques applications pour mieux appréhender l'utilité des stockages sont présentées. On a présenté des résultats de simulation d'un système de production éolien associé avec un système de stockage inertiel, où il a été montré l'importance d'intégrer le stockage dans la ressource renouvelable et intermittente en vue de participer aux services système et de valoriser les ressources à énergies stochastique. Il a été montré l'importance des stations de transfert d'énergie par pompage, qui réside dans sa contribution à régulation entre l'offre et la demande. En effet elle compense le déficit de d'énergie dans les centrales qui produisent de l'énergie par des ressources d'énergie intermittentes. L'hydroélectricité est considérée comme une énergie propre et inépuisable. Elle est stockable et peut donc être utilisée quand la demande est la plus forte. Il a été montré également l'efficacité qu'elle présente le stockage sous forme de pression dans la production d'électricité.

## **Chapitre II**

# **STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE**

## II.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation et à la description des accumulateurs électrochimiques et les super-capacités. Les schémas électriques équivalents et les modèles mathématiques régissant leur fonctionnement seront présentés.

## II.2 Accumulateurs

L'accumulateur est un dispositif physique qui transforme l'énergie chimique stockée en une énergie électrique par le biais d'une réaction chimique appelée oxydoréduction. Dans ce type de réaction les électrons se déplacent d'un matériau à un autre à travers un circuit électrique simple. Une batterie accumulateurs peut être composée d'une ou plusieurs éléments appelés cellule électrochimique.

### II.2.1 Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un élément de base de la batterie d'accumulateurs. Elle est constituée des éléments suivants :

- Deux électrodes ;
- Un électrolyte ;
- Un séparateur.

### II.2.2 Cathode

La cathode, appelée aussi l'électrode (ou plaque) positive, est le siège de la réaction de réduction qui consomme des électrons. Elle est constituée d'un corps oxydant, qui a la possibilité d'attirer des électrons.



### II.2.3 Anode

L'anode, appelée aussi l'électrode (ou plaque) négative, est le lieu de la réaction d'oxydation. Elle est constituée d'un corps réducteur qui a la possibilité de céder des électrons.



### II.2.4 Electrolyte

L'électrolyte est le milieu ionique conducteur dans lequel la cathode et l'anode baignent. La réaction entre la solution et les deux électrodes est à l'origine du déplacement des électrons et des ions dans le milieu ionique. Le déplacement de la charge électrique dans l'électrolyte est assuré par les ions. Les ions négatifs se déplacent en sens inverse du courant, et les ions positifs circulent dans le sens du courant.

### II.2.5 Séparateur

Le séparateur est un isolant qui permet de séparer les deux électrodes pour éviter un court-circuit et le risque de surchauffe, tout en laissant le passage des ions positifs et négatifs dans le milieu ionique.

## II.3 Processus de décharge

Quand l'accumulateur est complètement chargé, l'anode possède un surplus d'électrons et la cathode un manque d'électrons. Le déplacement des électrons à travers une charge, connectée entre les deux électrodes, va créer ainsi le courant. Lorsque les deux électrodes auront le même nombre d'électrons, l'accumulateur ne débitera plus de courant, ce qui indique la fin de la décharge.

## II.4 Processus de charge

La charge est le processus inverse de la décharge. L'accumulateur est chargé par un courant constant, ce qui va causer le déplacement des électrons de l'anode (borne positive dans ce cas) vers la cathode (borne négative). Le processus est arrêté lorsque l'anode atteindra un excès d'électrons et la cathode un manque d'électrons.

## II.5 Capacité d'une batterie d'accumulateur

La tension de la batterie est déterminée par sa chimie, mais sa capacité représente la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir. Comme le courant est le nombre d'électrons par unité de temps, la capacité d'une cellule est l'intégral du courant  $i_b(t)$  fournie par la batterie. La capacité est mesurée en ampères-heures (Ah) et elle est exprimée par l'expression suivante :

$$Q = \int_{t_0}^t i_b(t) \cdot dt \quad (\text{II.1})$$

La grandeur de la capacité d'une batterie varie entre des milliampères heures à des milliers d'ampères-heures. La capacité est proportionnelle au volume de la batterie. 1Ah= 3600 Coulomb.

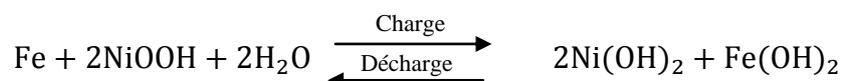
## II.6 Energie

L'énergie chimique dégagée pendant le processus de décharge est transformée en énergie électrique. Elle dépend de la tension et de la charge stockée. L'unité de mesure est généralement exprimée en Joule ou en wattheure (Wh).

$$E = \int_{t_0}^t v_t(t) \cdot i_b(t) dt \quad (\text{II.2})$$

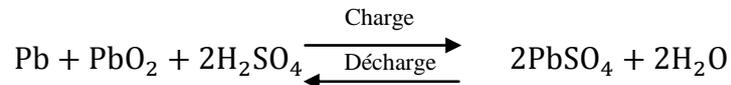
## II.7 Différents accumulateurs électrochimiques

### II.7.1 Accumulateurs Nickel-Fer



### II.7.2 Accumulateurs au plomb (Pb-PbO<sub>2</sub>)

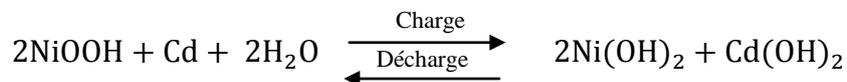
Ces batteries ne dégagent pratiquement plus de mélange gazeux explosif et n'offrent pas de risque de contact avec l'acide.



Si ce type d'accumulateur n'est pas correctement recyclé, il pose le problème de rejet de métaux lourds dans l'environnement.

### II.7.3 Accumulateur Nickel-Cadmium (Ni-Cd)

Ils offrent des performances supérieures au plomb en termes de capacité et durée de vie.

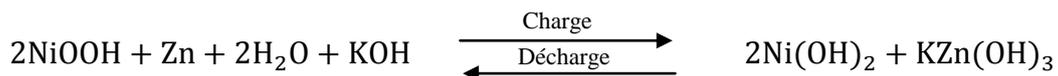


### II.7.4 Accumulateurs Nickel-Hydrogène

Cet accumulateur est très supérieur au Ni-Cd car il offre une très grande résistance au cyclage (plus de 10000 cycles avec des décharges à 40 % de la capacité).

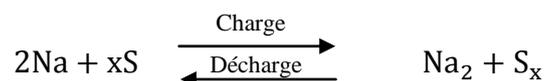
### II.7.5 Accumulateur Nickel-Zinc (Ni-Zn)

Ce couple a l'avantage d'être moins coûteux que le Ni-Cd et d'avoir une tension d'utilisation 25 % plus élevée. En revanche, son plus gros défaut est une mauvaise résistance au cyclage (environ 600 à 1000 cycles).



### II.7.6 Accumulateur Sodium-Soufre (Na-S)

Il est très intéressant de par son énergie massique d'environ 100 Wh/kg, mais en fonctionnement il génère des températures de 325 à 1000° C, difficilement compatible avec le sodium qui est hautement inflammable.



Avec x entre 2 et 5 suivant l'état de charge.

## II.8 Comparaison entres les quatre types d'accumulateurs

Comparaison des quatre types d'accumulateurs sont listés dans le tableau II.1

Tableau II.1 Comparaison des quatre types d'accumulateurs

	<b>Plomb</b>	<b>Ni-Cd</b>	<b>NIMH</b>	<b>Li-ion</b>
Tension nominale par cellule [Volt]	2.1	1.2	1.2	3.6
Résistance interne	Très faible	~ 0.06 ohm par cellule de 1Ah	~ 0.06 ohm par cellule de 1Ah	Très faible
Température de fonctionnement [°C]	Ambiante	-40 à + 80	Ambiante	Ambiante
Autodécharge	~ 2% par jour	0.5% par jour	Faible, jusqu'à 5% par jour	Faible, 10 % par mois
Nombre de cycles de vie	jusqu'à 800 cycles	jusqu'à 1200 cycles	jusqu'à 1000 cycles	Plus que 1000 cycles

## II.9 Caractéristique de la courbe de décharge de l'accumulateur

Pendant le processus de décharge on peut distinguer trois phénomènes. Au début de la décharge la tension chute instantanément due à la résistance interne de l'accumulateur qui est faible au début. Cette partie ne dure pas longtemps. Suivie d'une zone de tension nominale qui dure plus longtemps, appelée zone de polarisation ohmique, dans laquelle l'influence de la résistance interne reste quasiment constante. Finalement, une chute de tension brusque de la tension nominale marque la fin de la réaction d'oxydoréduction c'est-à-dire qu'il y a moins de matériaux actifs, ce qui marque aussi l'augmentation de la résistance interne de l'accumulateur voir figure II.1.

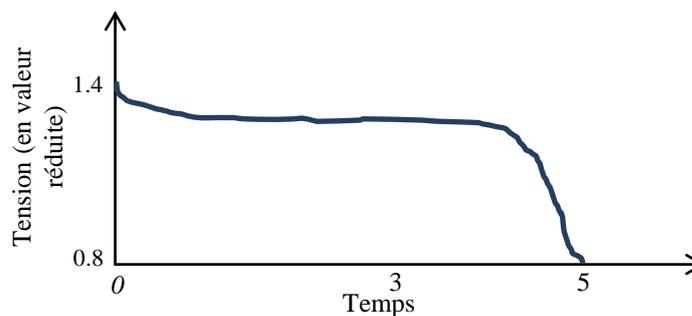


Fig.II.1 Tension durant la phase de décharge

## II.10 Caractéristique de la courbe de charge de l'accumulateur

Le processus de charge de l'accumulateur est différent de celui de la décharge. Au début de la charge, le courant de charge est limité pour éviter réchauffement de l'accumulateur dû à l'énergie dissipée pendant les réactions chimiques. Cette étape est suivie d'une charge en limitant la tension pour

éviter la surtension de l'accumulateur à la fin de la charge qui peut causer un dégagement gazeux qui peut aussi chauffer l'accumulateur voir figure II.2.

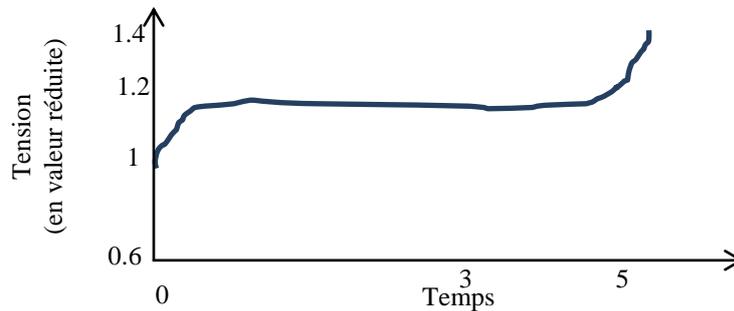


Fig.II.2 Tension durant la phase de charge

### II.11 Rendement de charge

Deux types de rendement sont à distinguer : le rendement faradique (coulombien) et le rendement énergétique. Le premier concerne la capacité de la batterie à emmagasiner de l'énergie, il ne fait pas intervenir les pertes par effet Joule dans la résistance interne. Le rendement énergétique tient compte du rendement faradique et des pertes par effet Joule. Le rendement par effet Joule correspond aux pertes résistives, et le rendement faradique (dont la valeur avoisine les 100 % pour de faibles courant de charge et un faible état de charge).

$$\eta_c = 1 - \exp \left[ \frac{20.73}{\frac{T}{I_{10}} + 0.55} \cdot (EDC - 1) \right] \quad (\text{II.3})$$

### II.12 Equation de la tension en décharge

L'expression de la tension de la batterie permet de donner une structure liée des éléments internes de la batterie en fonction de la force électromotrice, de la résistance interne et de l'influence des paramètres.

$$V_d = n_b \{ 2.085 - 0.12(1 - EDC) \} - n_b \frac{|I|}{C_{10}} \left[ \frac{4}{1 + |I|^{1.3}} + \frac{0.27}{(EDC)^{1.5}} + 0.02 \right] \cdot (1 - 0.007 \cdot \Delta T) \quad (\text{II.4})$$

### II.13 Equation de la tension en charge

L'équation de la charge présente la même structure que l'équation de la décharge qui fait apparaitre l'influence de la force électromotrice et celle de la résistance interne

$$V_c = n_b \{ 2 + 0.16 \cdot EDC \} + n_b \frac{|I|}{C_{10}} \left[ \frac{6}{1 + |I|^{0.86}} + \frac{0.48}{(1 - EDC)^{1.2}} + 0.036 \right] \cdot (1 - 0.025 \cdot \Delta T) \quad (\text{II.5})$$

## II.14 Equation de la tension de surcharge

$$V_{sc} = nV_g + n(V_{ec} - V_g) \left[ 1 - \exp\left(\frac{t-t_g}{\tau_g}\right) \right] \quad (\text{II.6})$$

$$V_g = \left[ 2.24 + 1.97 \cdot \ln\left(1 + \frac{I}{C_{10}}\right) \right] (1 - 0.002 \cdot \Delta T) \quad (\text{II.7})$$

$$V_{ec} = \left[ 2.45 + 2.011 \cdot \ln\left(1 + \frac{I}{C_{10}}\right) \right] (1 - 0.002 \cdot \Delta T) \quad (\text{II.9})$$

$$\tau_g = \frac{1.73}{1 + 858 \cdot \left(\frac{I}{C_{10}}\right)^{1.67}} \quad (\text{II.10})$$

Avec :  $V_g$  Tension de gassing;  $C_{10}$  : Capacité nominale ;  
 $V_{ec}$  Tension de saturation (repos).

## II.15 Modèle par circuit électrique équivalent

### II .15.1 Modèle simple de l'accumulateur

Le modèle le plus simple (voir figure II.3) et le plus connu, consiste en une source de tension idéale  $V_0$  (tension à vide) en série avec une résistance interne.  $V_t$  est la tension aux bornes de l'accumulateur.

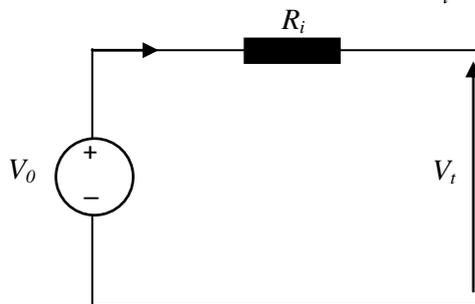


Fig.II.3 Schéma électrique Modèle simple de l'accumulateur

Dans ce modèle  $R_i$  et  $V_0$  sont considérés constants. Ce modèle ne tient pas compte ni de la température. Ce modèle peut être appliqué si on peut négliger la dépendance des paramètres de l'état de charge et de la température.

### II.15.2 Modèle de Thevnin

Ce modèle est souvent utilisé. Il consiste en une source de tension idéale  $V_0$ , une résistance interne  $R_i$ , un condensateur qui représente la polarisation des plaques métalliques de l'accumulateur et une résistance de surtension  $R_0$  qui est due au contact des plaques avec l'électrolyte voir figure II.4.

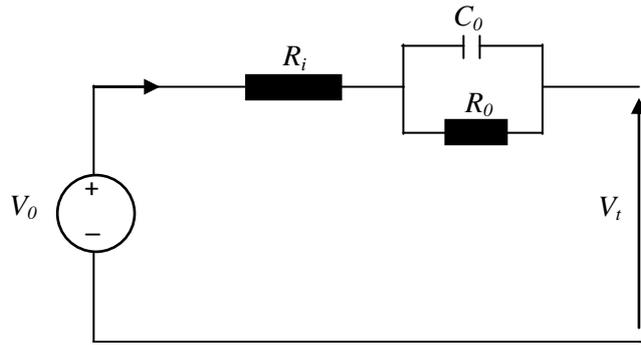


Fig.II.4 Schéma électrique Modèle  
de Thevnin

Dans ce modèle, tous les éléments du circuit équivalent sont supposés constants et différents en charge et en décharge. Mais, en réalité ces paramètres varient aussi en fonction de l'état de charge et le taux de décharge.

## II.16 Modèle dynamique non linéaire

### Modèle de Shepherd

Ce modèle ne prend pas en considération la température et la variation de la tension du circuit ouvert en fonction de l'état de charge et suppose que courant de décharge et la résistance interne sont constant. La tension terminale aux bornes de l'accumulateur dans ce modèle est exprimée par l'expression suivante :

$$V_t = V_0 - k \frac{Q}{Q - i_b \cdot t} \cdot i_b \quad (\text{II.11})$$

En ajoutant à cette équation la chute de tension ohmique, on obtient :

$$V_t = V_0 - k \frac{Q}{Q - i_b \cdot t} \cdot i_b - R_i \cdot i_b \quad (\text{II.12})$$

Cette expression (II.12) n'inclut pas la chute de tension au début de la décharge. On peut représenter cette partie de la courbe par l'ajout d'une fonction exponentielle. L'équation devient alors :

$$V_t = V_0 - k \frac{Q}{Q - i_b \cdot t} \cdot i_b - R_i \cdot i_b + A e^{-\frac{B}{Q} \cdot i_b \cdot t} \quad (\text{II.13})$$

$V_0, k, Q, R_i, A$  et  $B$  représentent des paramètres constants à déterminer graphiquement, ce qui nécessite plusieurs points de la courbe de décharge du fabricant. Parfois, la partie exponentielle de la courbe est difficile à observer car elle est très courte et peut alors être négligée.

## II.17 Domaines d'applications

De nombreux domaines sécurisent leurs systèmes par des alimentations de secours. En cas de défaillance du réseau principal, l'alimentation de secours a pour fonction de fournir l'énergie pour laquelle elle a été dimensionnée, énergie (en wattheures) stockée dans les batteries. Lorsque l'alimentation de secours doit se substituer au réseau (fournir une tension alternative de même valeur efficace) celle-ci est appelée « A.S.I » pour Alimentation Sans Interruption, l'architecture de cette dernière est représentée sur la figure II.5.

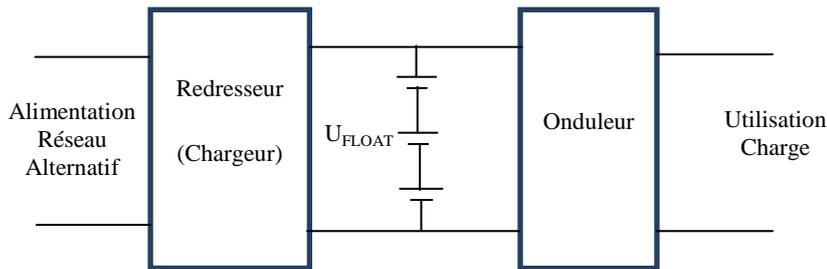


Fig.II.5 Architecture d'une alimentation de secours

## II.18 Le Floating

Afin d'intervenir immédiatement en cas de défaillance du réseau, les batteries de secours nécessitent d'être constamment à l'état chargé. Le mode de maintien classique de l'état chargé est celui du « floating » : les phénomènes d'autodécharge sont compensés en imposant à la batterie une tension supérieure à sa tension de circuit ouvert (de l'ordre de 100 à 150 mV par élément, noté mV/élt). Cette tension provoque un courant de charge, dit de floating, ou de maintien de charge.

## II.19 Batteries

Le constructeur porte deux indications sur la batterie : la tension à vide et la capacité nominale.

La capacité nominale  $Q_n$  d'une batterie est la quantité maximale d'électricité que celle-ci peut stocker. L'unité est le coulomb (C) : c'est le produit du courant de charge (en A) par le temps (en s) permettant d'obtenir la charge complète à partir d'une batterie vidée. Cette définition est également valable pour la décharge à partir d'une batterie pleine. L'unité usuelle est l'Ampèreheure (A.h) :

$$1 \text{ Ah} = 1 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$$

ainsi une batterie de 50 Ah qui débite 10 A dans une charge peut alimenter celle-ci pendant 5 heures.

L'intensité du courant étant défini comme un débit de charge électrique ( $I = \frac{Q}{t}$  l'unité du courant de charge ou du courant débité par la batterie est usuellement exprimée en fraction de la capacité.

Pour une batterie de capacité 50 Ah qui débite 10 A, on dit que le courant de décharge est de  $Q_n/5$ . Le dénominateur est donc naturellement le temps (en heure) pendant lequel ce courant peut être maintenu.

### Exemples

- Une batterie de 50 Ah peut débiter un courant de 5 A pendant 10 heures. La décharge se fait à  $Q_n/5$ ;
- Une batterie pouvant débiter un courant de 20 A pendant 10 h a une capacité nominale de 200 Ah;
- Une batterie de 60 Ah, vide et rechargée à  $Q_n/20$  sera totalement rechargée en 20 heures. Le courant de charge sera alors 3 A;
- Si le courant maximal de charge est de  $2.Q_n$ , alors la batterie peut être rechargée en 0.5 heures.

## II.20 Super condensateurs

### II.20.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des Super-condensateurs est voisin de celui du condensateur mais l'isolant, qui sépare les électrodes, remplacé par un électrolyte conducteur ionique, et possèdent de meilleures énergies volumiques que dans les condensateurs et avec une constante de temps de décharge supérieure à cause de lenteur de déplacement des ions dans l'électrolyte.

Dans ces dispositifs il n'y a pas de réaction chimique ce qui accroît considérablement la cyclabilité.

### II.20.2 Avantages et inconvénients des super condensateurs

#### a- Avantages

- Courants de charge et décharge élevés (jusqu'à quelques 100 ampères pour les gros éléments) ;
- Faible durée de charge et décharge (de l'ordre de 1 s à quelques 10 s) ;
- Durée de vie ou nombre de cycles élevés ( $\approx$ quelques 100 000 cycles) par rapport aux accumulateurs.

#### b- Inconvénients

- Tension par élément limitée à  $\approx 3$  V ;
- Composants pouvant contenir de l'acétonitrile (inflammable et explosif) ;
- Comportement non linéaire du composant.

### II.20.3 Applications des super-condensateurs

- Électronique grand public ;
- Sauvegarde de mémoire ;
- Applications nécessitant de fortes « impulsions » de courant ;
- Assiste les batteries dans les équipements portatifs.
- Fournir les appels de puissance instantanée dans les Alimentations Sans Interruption (microcoupures de qq s) ;
- Démarrage des groupes électrogènes ;
- Récupération de l'énergie humaine : escalier (< 10 W / pas), appareil portable se rechargeant par mouvement des bras.
- **Domaine du transport**
- Récupération de l'énergie de freinage ;
- Alimentation des fonctions stop & go, direction assistée électrique ;
- Véhicules électriques (batteries ou pile à combustible plus super-condensateurs) ou hybrides.

L'énergie électrique accumulée dans le champ électrique est exprimée par :

$$W = \int \epsilon_0 \cdot \epsilon_r E^2 dv \quad (\text{II.14})$$

Le rendement de cyclage est défini de la façon suivante :

$$\eta_{\text{cyclage}} = \frac{E_s}{E_i} \quad (\text{II.15})$$

- $E_i$  Energie délivrée par la source pour charger les super-capacités [J] ;
- $E_s$  Energie stockée par les super-condensateurs et utilisable par la charge [J].

L'énergie stockée dans le super-condensateur est donnée par :

$$E_{\text{stockée}} = \frac{1}{2} C \cdot V_f^2 \quad (\text{II.16})$$

$V_f$ : Tension finale aux bornes du super-condensateur [V].

On calcule l'énergie fournie par la source pour charger le super-condensateur à courant constant à partir de la figure II.6

$$E_i = \int_0^{T_c} U \cdot I \cdot dt \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$T_c$  : Temps final de charge [s] ;

$U$  : Tension de la source [V] ;

$I$  : Courant constant de charge [A].

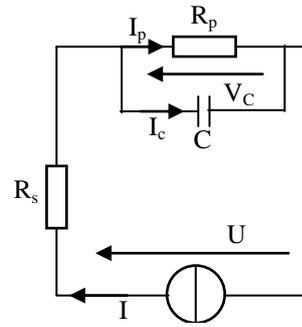


Fig.II.6 Circuit électrique phase de charge

$$I = I_p + I_c = \frac{V_C}{R_p} + C \cdot \frac{dV_C}{dt} \tag{II.18}$$

La résolution de l'équation différentielle permet de déterminer  $V_C$  :

$$V_C = R_p \cdot I \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_p \cdot C}} \right) \tag{II.19}$$

$$V_C(T_c) = R_p \cdot I \cdot \left( 1 - e^{-\frac{T_c}{R_p \cdot C}} \right) \tag{II.20}$$

D'où  $T_c = R_p \cdot C \cdot \ln \left( \frac{R_p \cdot I}{R_p \cdot I - V_f} \right)$

$V_f$  : Tension finale de charge du super-condensateur [V] ;

$T_c$  : Temps final de charge [s].

D'où

$$E_i = (R_s + R_p) \cdot I^2 \cdot T_c - R_p \cdot C \cdot I \cdot V_f \tag{II.21}$$

On calcule maintenant l'énergie récupérée par la charge  $E_s$

à partir de la figure II.7

$$E_s = \int_0^{T_d} U \cdot I \cdot dt$$

Avec :

$T_d$  : Temps final de décharge [s];

$U$  : Tension de la charge [V] ;

$I$  : Courant constant de décharge.

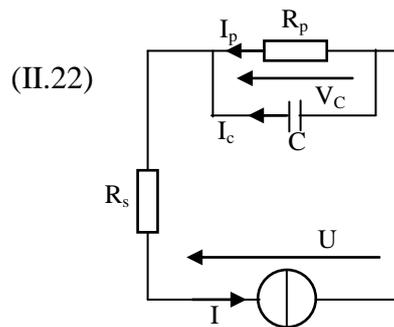


Fig.II.7 Circuit électrique phase de décharge

$$I = I_p + I_c = -\frac{V_C}{R_p} - C \cdot \frac{dV_C}{dt} \tag{II.23}$$

La résolution de l'équation différentielle permet de déterminer  $V_C$  :

$$V_C(t) = R_p \cdot I \cdot \left( e^{-\frac{t}{R_p \cdot C}} - 1 \right) + V_f \cdot e^{-\frac{t}{R_p \cdot C}} \tag{II.24}$$

$$\text{Et : } T_d = R_p \cdot C \cdot \ln \left( \frac{R_p \cdot I + V_f}{R_p \cdot I} \right)$$

$V_f$ : Tension finale de charge du super-condensateur [V] ;

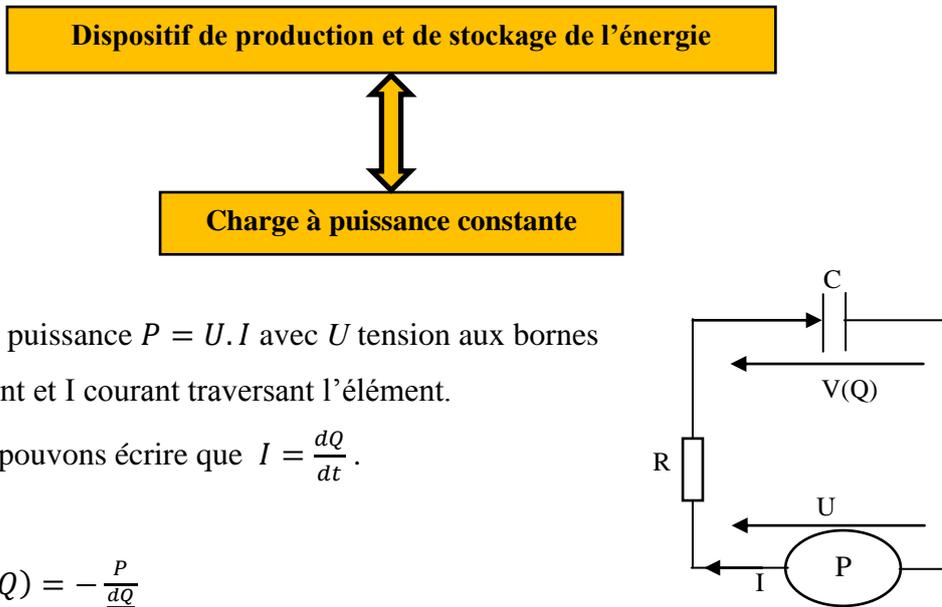
$T_d$ : Temps final de décharge [s].

$$E_s = -(R_s + R_p) \cdot I^2 \cdot T_d + R_p \cdot C \cdot I \cdot V_f \tag{II.25}$$

Le rendement de cyclage est déterminé par l'expression (II.26)

$$\eta_{cyclage} = \frac{E_s}{E_i} = \frac{-(R_s + R_p) \cdot I^2 \cdot T_d + R_p \cdot C \cdot I \cdot V_f}{(R_s + R_p) \cdot I^2 \cdot T_d - R_p \cdot C \cdot I \cdot V_f} \tag{II.26}$$

**II.20.4 Théorie et le plan de Ragone :**



On note la puissance  $P = U \cdot I$  avec  $U$  tension aux bornes de l'élément et  $I$  courant traversant l'élément.

Nous pouvons écrire que  $I = \frac{dQ}{dt}$ .

$$R \frac{dQ}{dt} + V(Q) = -\frac{P}{\frac{dQ}{dt}} \tag{II.27}$$

A l'instant  $t = 0$  on suppose que l'énergie stockée dans le condensateur est  $E_0 = W(Q_0)$ . Le générateur pourra donc fournir une puissance  $P$  pendant un temps donné. On note  $t_\infty$  le temps au bout duquel il ne peut plus fournir la puissance demandée. Si la puissance demandée est constante, alors :

$$E(P) = P \cdot t_\infty \tag{II.28}$$

La courbe  $E(P)$  est appelée diagramme de Ragone.

Dans le cas idéal où les pertes sont nulles alors  $t_{\infty} = \frac{E_0}{P}$ . Mais, dans les systèmes réels les pertes sont déterminantes. Dans le cas d'un super-condensateur idéal,  $V(Q) = \frac{Q}{C}$

Avec :

$C$  : la valeur de la capacité supposée constante au cours du temps.

$$U = \frac{P}{I} = V(Q) - RI = \frac{Q}{C} - RI$$

On dérive cette équation alors

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dQ}{dt} - R \frac{dI}{dt} = \frac{I}{C} + R \frac{P}{U^2} \cdot \frac{dU}{dt}$$

$$\frac{dU}{dt} \left(1 - \frac{R \cdot P}{U^2}\right) = \frac{P}{CU}$$

D'où

$$\left(1 - \frac{R \cdot P}{U^2}\right) \frac{d(U^2)}{dt} = \frac{2P}{C} \Rightarrow \frac{C}{2P} \left(1 - \frac{R \cdot P}{U^2}\right) d(U^2) = dt \quad (\text{II.29})$$

On intègre l'équation (II.29) à variable séparées ( $C, R, P$ ) sont constants.

$$t(U) = \frac{-C}{2P} \left( R \cdot P \cdot \ln \left( \left( \frac{U}{U_0} \right)^2 \right) - U^2 + U_0^2 \right) \quad (\text{II.30})$$

Avec :

$U_0$  : La valeur initiale de la tension aux bornes du circuit  $RC$ .

Pour trouver la tension à partir de laquelle la source ne peut plus fournir l'énergie, on calcule la tension pour laquelle la dérivée de  $t(U)$  s'annule :

$$\frac{dt}{dU} = \frac{-C}{2P} \left( \frac{2RP}{U} - 2 \cdot U \right) = 0$$

Dont on retient que la solution positive :

$$U_{\infty} = \sqrt{RP} \quad (\text{II.31})$$

$$t_{\infty} = \frac{-C}{2P} \left( R \cdot P \cdot \ln \left( \frac{RP}{U_0^2} \right) + U_0^2 - RP \right) \quad (\text{II.32})$$

**Tracer le diagramme de Ragone,**

$$E(P) = P \cdot t_{\infty} = \frac{-C}{2} \left( R \cdot P \cdot \ln \left( \frac{RP}{U_0^2} \right) + U_0^2 - RP \right) \quad (\text{II.33})$$

Exprimons  $U_0$  en fonction de  $U_c$  qui est la tension initiale aux bornes de la capacité  $C$ .

$$U_c = U + R.I = U + \frac{RP}{U} \tag{II.34}$$

$$U_c = U_0 + \frac{RP}{U_0} = \frac{U_0^2 + RP}{U_0} \tag{II.35}$$

Soit l'équation du second degré

$$U_0^2 - U_{c0}.U_0 + RP = 0 \tag{II.36}$$

$$U_0 = \frac{U_{c0}}{2} \mp \sqrt{\frac{U_{c0}^2 - 4RP}{4}} \text{ est maximal pour } U_0 = \frac{U_{c0}}{2} + \sqrt{\frac{U_{c0}^2 - 4RP}{4}}$$

La tension finale aux bornes de la capacité est donnée par :

$$U_{c\infty} = 2\sqrt{RP} \tag{II.37}$$

$$E_{c\infty} = \frac{1}{2}C(U_{c\infty})^2 = 2RCP \tag{II.38}$$

Ecrivant  $P_{max}$  en fonction de  $E_{max} = E_0$

$$P_{max} = \frac{E_0}{2RC} \tag{II.39}$$

$P_{max}$  représente la puissance maximale que l'on peut demander à ce dispositif de stockage.

Cette puissance maximale est théorique et elle ne pourra être fournie que pendant un temps infiniment court.

En effectuant des changements de variables suivants :  $e_c = \frac{2E_c}{CU_{c0}^2}$  et  $p = \frac{P}{P_{max}}$  dans l'équation (II.33) on obtient l'expression (II.40)

$$p = \frac{4RP}{U_{c0}^2} e_c(p) = \frac{1}{4} \left( (1 - \sqrt{1-p})^2 - p - p \ln \left( \frac{(1 - \sqrt{1-p})^2}{p} \right) \right) \tag{II.40}$$

Ce diagramme de Ragone met en évidence le fonctionnement du super-condensateur.

L'énergie totale ne peut être extraite que sous une faible puissance. Plus la puissance demandée est importante et plus l'énergie disponible est faible en raison des pertes. Pour le dimensionnement de l'élément de stockage, le plan de Ragone donne donc des informations très utiles.

**Super-condensateurs = composants à super-capacité**

De quelques Farad (F) à quelques milliers de Farad (à comparer avec quelques mF à quelques dizaines de mF pour les gros condensateurs électrolytiques).



## II.21 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les schémas équivalents et les modèles mathématiques régissant le fonctionnement des accumulateurs électrochimiques et les super condensateurs.

Nous avons également montré à travers les applications présentés, l'intérêt que présentent les super-condensateurs, qui réside dans le stockage de l'énergie de forte puissance spécifique. En fait les super-condensateurs offrent une densité de puissance bien supérieure à celles des accumulateurs électrochimiques, qui servant à stocker de l'énergie, sous forme chimique (phase de charge) puis restituée sous forme électrique (phase de décharge).

## **Chapitre III**

### **PILE A COMBUSTIBLE (P.A.C)**

### III.1 Introduction

L'hydrogène, en tant que source d'énergie propre et abondante, sans émissions nocives ni pollution sonore, se positionne aujourd'hui comme une solution prometteuse pour alimenter les véhicules et faire fonctionner divers appareils électriques. Au cœur de cette innovation se trouve un dispositif ingénieux, la pile à combustible, qui produit de l'électricité à partir d'une réaction chimique entre l'hydrogène, et un oxydant, généralement l'oxygène. Contrairement aux moteurs à combustion inefficaces et polluants qui dominent aujourd'hui nos transports et notre production d'énergie, les piles à combustible offrent un avenir énergétique propre, durable et infiniment prometteur.

Ce chapitre explore l'évolution de la technologie des piles à combustible, en examinant les défis à relever, les principes fondamentaux de leur fonctionnement et leurs multiples applications potentielles. Il couvre une gamme étendue d'utilisations.

### III.2 Historique

L'histoire de la pile à combustible remonte à plus de 180 ans et est marquée par plusieurs étapes clés de découvertes et d'innovations.

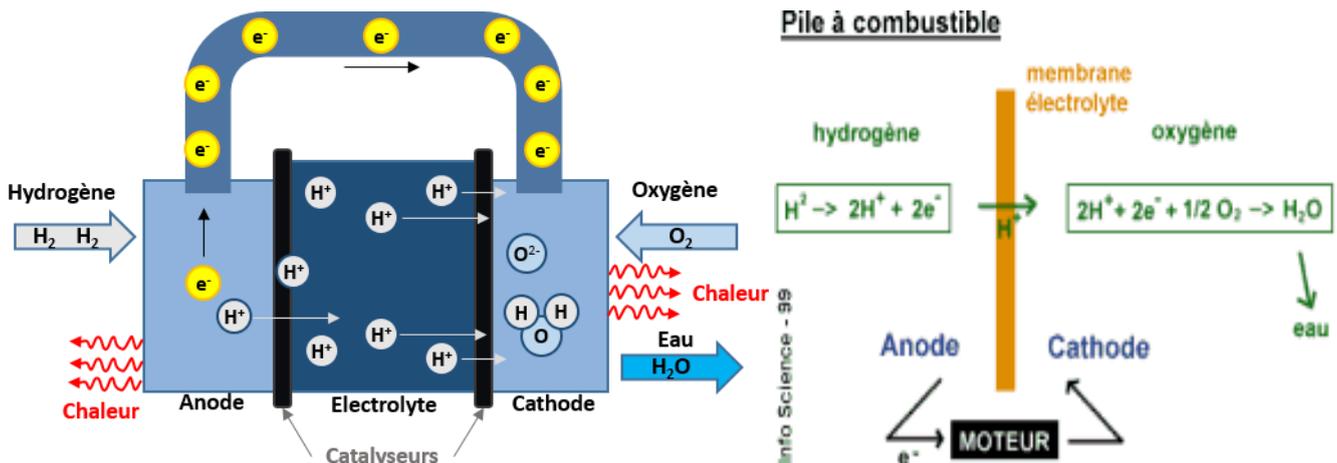
- **1839:** Le scientifique gallois Sir William Grove invente la première pile à combustible. Il démontre que c'est possible de produire de l'électricité en combinant de l'hydrogène et de l'oxygène, un processus qu'il appelle "pile à gaz voltaïque".
- **1932:** Francis Thomas Bacon, un ingénieur britannique, fait avancer la technologie en développant une pile à combustible alcaline capable de produire une puissance significative.
- **1950s:** Les piles à combustible reçoivent une attention accrue lorsque la NASA les utilise pour fournir de l'électricité et de l'eau potable aux missions spatiales Gemini et Apollo.
- **1960s :** La NASA utilise avec succès des piles à combustible alcalines dans ses missions spatiales, établissant la fiabilité de cette technologie dans des environnements exigeants.
- **1970s :** La crise pétrolière mondiale stimule l'intérêt pour les sources d'énergie alternatives, y compris les piles à combustible.
- **1980s-1990s:** Les recherches s'intensifient pour rendre les piles à combustible plus compactes et plus abordables, notamment pour les applications de transport et de production d'électricité stationnaire.
- **1993:** Ballard Power Systems présente un bus fonctionnant avec une pile à combustible, marquant une étape importante vers l'adoption commerciale de cette technologie.
- **2000s :** Les progrès technologiques rendent les piles à combustible plus viables économiquement, avec des applications dans les voitures, les autobus, les générateurs portables et les systèmes de sauvegarde d'énergie.

- **2014** : Toyota lance la Mirai, une voiture à hydrogène alimentée par une pile à combustible, démontrant la faisabilité de cette technologie pour le grand public.
- **2015**: Hyundai lance sur le marché la ix35 Fuel Cell, un SUV à hydrogène, consolidant ainsi l'acceptation de la technologie par les consommateurs.
- **2020s** : Les piles à combustible continuent de se perfectionner, avec des projets visant à utiliser l'hydrogène pour des applications industrielles, la production d'électricité à grande échelle et même des solutions pour le stockage d'énergie renouvelable.

### III.3 Principe de fonctionnement des piles à combustible

#### III.3.1 Structure de la pile à combustible

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique d'un combustible (comme l'hydrogène, les hydrocarbures ou les alcools) en énergie électrique, sans passer par l'énergie thermique. La figure III.1 illustre le principe de fonctionnement de la pile à combustible.



**Fig. III.1** Principe de fonctionnement de la pile à combustible

La pile à combustible fonctionne de manière inverse à l'électrolyse de l'eau. Au lieu d'appliquer une tension pour décomposer l'eau, on alimente la pile en hydrogène et en oxygène, ce qui génère une tension électrique entre les deux électrodes, transformant le dispositif en un générateur électrique. Ce générateur fonctionne tant qu'il est alimenté en combustibles.

La pile est composée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte, qui bloque le passage des électrons tout en permettant la circulation des ions.

L'hydrogène ( $H_2$ ) est introduit à l'anode, où il se dissocie en ions  $H^+$  et en électrons. Les électrons sont captés par l'anode, tandis que les ions  $H^+$  traversent l'électrolyte pour atteindre la cathode.

À la cathode, les ions  $H^+$  se combinent avec les ions  $O_2$ , issus de l'oxygène de l'air, pour former de l'eau. Ce processus de transfert des ions  $H^+$  et des électrons vers la cathode génère un courant électrique continu à partir de l'hydrogène. Toutefois, la tension générée par chaque cellule ne dépasse pas 0,7 V, nécessitant l'utilisation de nombreuses cellules en série pour atteindre la tension souhaitée. Le courant produit par la pile est continu, et un onduleur est souvent nécessaire en aval pour convertir ce courant continu en courant alternatif, notamment pour les applications domestiques.

La réaction dans une pile à combustible est déclenchée à l'aide d'un catalyseur, généralement une fine couche de platine déposée sur les électrodes (anode et cathode). En 2012, la société israélienne Cell Eraa a annoncé avoir développé une technologie de pile à combustible à membrane ne nécessitant pas de platine, utilisant un électrolyte polymère solide qui conduit des ions  $OH^-$  en milieu alcalin. Cette société a déposé dix brevets concernant cette technologie. Un des points critiques dans la construction de la pile est de pouvoir contrôler de manière optimale l'approvisionnement en combustibles et l'évacuation des produits de réaction de chaque cellule (généralement de l'hydrogène et de l'air, ou de l'oxygène et de l'eau).

### III.3.2. Éléments de la pile à combustible

Tout comme un moteur, une pile à combustible nécessite divers composants et sous-systèmes pour fonctionner comme un générateur d'électricité.

Elle a besoin de :

- Un réservoir ;
- Un compresseur d'air ;
- Un système de refroidissement ;
- Un convertisseur statique ;
- Un système de contrôle-commande avec ses capteurs et vannes. Malgré ces éléments, son fonctionnement reste très silencieux.

### III.3.3. Combustible et son stockage

Le combustible le plus simple à utiliser pour les piles à combustible est l'hydrogène. C'est également celui qui permet d'obtenir les densités de courant les plus élevées. Sa conversion en énergie ne produit que de l'eau (sous forme liquide ou de vapeur), rendant ce carburant réactif et abondant. Cependant, l'hydrogène est inflammable en présence d'air ou d'oxygène. De plus, étant incolore et inodore, c'est un gaz qui doit être manipulé avec précaution. Un autre inconvénient est qu'il occupe beaucoup d'espace, ce qui pose problème pour les piles à combustible destinées aux véhicules. Ainsi, les recherches sur les piles à combustible portent également sur les réservoirs de stockage d'hydrogène, cherchant à les rendre plus sûrs, plus légers et plus compacts. Une solution consiste à utiliser des hydrocarbures ou des alcools, comme le méthanol. Dans le domaine du stockage, les avancées technologiques progressent

chaque jour.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur notre planète, présent essentiellement sous forme d'eau. Il permet de stocker et de distribuer l'énergie de manière flexible, tout en étant peu polluant puisque sa combustion produit de l'eau. Cependant, l'hydrogène n'est pas directement disponible. La majorité des procédés industriels (95%) de production d'hydrogène reposent sur le reformage des hydrocarbures. Dans ce cas, l'intérêt de l'hydrogène en tant que "combustible propre" est limité car ces filières de production utilisent des sources fossiles, produisant simultanément des gaz à effet de serre. Les deux seules sources d'hydrogène propre sont l'eau et les hydrates de carbone contenus dans la biomasse. Toutefois, ces procédés de production n'ont pas encore atteint un niveau de rentabilité économique.

### **III.3.4. Rendement des piles à combustible**

Le rendement d'une pile à combustible varie selon son type et peut dépasser 50 %. À titre de comparaison, le rendement moyen d'un moteur à combustion interne est d'environ 15%. De plus, l'énergie non convertie en énergie électrique dans une pile à combustible est émise sous forme de chaleur, principalement via de la vapeur d'eau. Cette chaleur résiduelle peut être récupérée et utilisée à des fins de cogénération, telles que le chauffage et la production d'eau chaude, ce qui améliore encore l'efficacité globale du système. Par ailleurs, la cogénération permet une utilisation optimale de l'énergie, réduisant ainsi les pertes et augmentant la durabilité de l'installation.

### **III.3.5. Applications de la pile à combustible**

Dans ses débuts, la pile à combustible a été utilisée massivement dans les programmes spatiaux et par les armées. Aujourd'hui, les utilisations potentielles des piles à combustible sont très nombreuses et variées. On distingue trois grandes familles de piles:

- Les piles à combustible embarquées (voitures, bus, etc.)
- Les piles à combustible stationnaires (centrales de cogénération, etc.)
- Les piles à combustible miniaturisées ou "portables" (téléphones portables, ordinateurs portables, etc.)

Selon leur utilisation, les piles sont différentes. On distingue principalement deux types de pile : certaines fonctionnent à basse température (moins grandes et moins puissantes: téléphones portables...), d'autres à température moyenne ou élevée (grandes et très puissantes: bus, navires...). C'est le type d'électrolyte utilisé qui détermine la température à laquelle la pile va fonctionner.

#### **A. Piles à combustible embarquées**

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Il est demandé au véhicule léger quelques 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie, alors qu'un véhicule lourd (transports de passagers ou de marchandises) exige une durée de fonctionnement 100 fois plus longue!

- General Motors:

- *Sequel* voiture. La pile à hydrogène de 73 kW est alimentée par trois réservoirs de l'hydrogène en composite bobiné, de 700 bars (2005)

- *Chevy Volt*: Concept présenté en janvier 2007 au salon automobile de Detroit (États-Unis)

- *Hydrogen 4* présenté le 6 mars 2008 au 78<sup>e</sup> Salon International de l'Automobile de Genève (Suisse). La pile à combustible du GM HydroGen4 se compose de 440 cellules connectées en série. L'ensemble du système offre une puissance électrique atteignant 93 kW alimentant un moteur électrique synchrone de 73 kW soit 100 ch. Il permet à l'HydroGen4 de franchir le zéro à 100 km/h en 12 secondes environ. L'Hydrogène 4 dispose d'un système de stockage comprenant trois réservoirs à haute pression de 700 bars réalisés en fibre de carbone, pouvant contenir 4,2 kg d'hydrogène. Ce qui permet une autonomie atteignant 320 kilomètres

- Green GT:

- *Green GT H<sub>2</sub>*: Première voiture de course à hydrogène. Pour l'édition 2013 des 24 heures du Mans, le 56<sup>e</sup> stand sera occupé par la Green GT H<sub>2</sub>. La Green GT H<sub>2</sub> est un véhicule hybride électrique/à pile à hydrogène qui développe près de 500 ch

- Honda:

- *Honda FCX Clarity*: Première voiture de série, commercialisée (en location) au Japon et aux États-Unis (État de Californie). Véhicule cinq-places, équipé d'un réservoir d'une pression de 350 bars.

- *Honda CR-X*

- Hummer:

- *Hummer O2*: Concept-car tout-terrain.

- Hyundai:

- *FCEV*: Voiture hybride. La pile à hydrogène de 80 kW est alimentée par une bouteille à gaz bobinée composite.

- *iX35 FCEV*: Nouvelle génération du Tucson FCEV qui pourrait commencer à être commercialisée sur quelques territoires spécifiques dotés d'une infrastructure de remplissage hydrogène adéquate.

- Mercedes:

- Concept car *Ener-G-Force* fonctionnant grâce à une pile à combustible alimentée avec des réservoirs d'eau montés sur le toit (présenté au Salon de Los Angeles en 2012)

- *NECAR F-Cell'*

- Toute une famille de véhicules avec différents types de combustible (hydrogène gazeux, méthanol...).

À ce jour (2024) Daimler a construit le plus grand nombre de véhicules utilisant une pile à combustible (plus de 100). Mercedes a annoncé la production en série pour le grand public de la classe BF-Cell

## Hydrogène en 2017

- PSA:
  - Démonstrateur *TAXI PAC* pile à combustible alimentée par un rack (interchangeable) de bouteilles d'hydrogène sous pression
  - Démonstrateur *QUARK* quad à pile à combustible comportant un moteur électrique dans chacune des quatre roues.
  - Projet GENEPAC (2002-2006) mené en collaboration avec le CEA. Pile hydrogène de type PEMFC de 80 kW
  - Démonstrateur *207 CC Epure* comportant la pile à combustible issue du programme GENEPAC
- Renault-Nissan:
  - En 2008 présentation du prototype Renault Scénic *ZEV H<sub>2</sub>* à pile à combustible
- Suzuki (en collaboration avec General Motors) :
  - Prototype de voiture *Mr Wagon FCW*. La pile à hydrogène est alimentée par du l'hydrogène contenu dans des réservoirs à 700 bars.
- Symbio FCell:
  - *HyKangoo*: sur la base d'un Kangoo ZE, évolution en véhicule électrique à prolongateur d'autonomie, avec une pile de 5 kW et un petit stockage hydrogène, présenté au Mondial de l'Automobile 2012. Véhicule en démonstration sur le site Solvay à Tavaux.
- Toyota:
  - Voiture cinq places *FCHV-4* et bus *FCHV-US1*. Ces programmes ont été présentés pour la première fois en 2001. Ils comportent une pile à hydrogène de 90 kW
  - Prévu pour 2015, Toyota annonce (juin 2009) le développement de voitures électriques entièrement fondées sur les piles à combustion en vente (contrairement à aujourd'hui où les voitures électriques sont en leasing)
- Venturi Automobiles :
  - La Venturi Buckley Bullet 2 bat le record de vitesse FIA pour un véhicule électrique alimenté par une pile à combustible: 487 km/h.

C'est le premier véhicule électrique à franchir la barre symbolique des 300 mph (300 mille/h est supérieur à de 480 km/h).

## B-Piles à combustible stationnaires

Les piles à combustibles peuvent constituer d'excellentes sources d'énergies délocalisées. Et compte tenu des nouvelles lois sur la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux

industriels en particulier aux Etats-Unis. Les deux principaux domaines d'application sont la production collective (puissance de 200 kW à quelques MW) et la production individuelle (puissance de 2 à 7kW). La figure III.2 illustre un modèle de piles à combustible stationnaires.



Fig. III.2 Pile à combustible stationnaire

### III.3.6. Avantages et les inconvénients de la pile à combustible

#### ○ Avantages :

- **Rendement énergétique élevé** : Les piles à combustible présentent des rendements énergétiques de 40 % à 70 %, et le rendement global peut atteindre 80-90 % avec la cogénération. À titre de comparaison, le rendement d'un moteur à combustion interne est en moyenne de 15%. En 2009, des chercheurs japonais ont maintenu un rendement de 56 % pendant plusieurs centaines d'heures avec une pile de 3 kW ;
- **Faible pollution**: Elles sont très peu ou pas polluantes. Par exemple, la pollution émise lors de l'utilisation de méthanol est 97 % moins importante que celle générée par l'essence ;
- **Silencieuses**: Elles fonctionnent sans bruit, ce qui les rend adaptées aux environnements urbains et résidentiels ;
- **Encombrement réduit** : Elles prennent peu de place, ce qui est avantageux pour de nombreuses applications, notamment dans les véhicules ;
- **Fonctionnement à basse température** : Elles peuvent fonctionner à des températures relativement basses (jusqu'à 80°C), alors que la température du cœur d'un moteur diesel dépasse 1000°C. La température d'échappement des gaz de la pile est de 110°C contre 800°C pour un moteur traditionnel ;
- **Faible entretien**: Elles demandent peu d'entretien, ce qui réduit les coûts de maintenance et les interruptions de service.

❖ **Inconvénients:**

- **Coût élevé :** Le coût de fabrication d'une pile à combustible pour une voiture est d'environ 5000\$. Pour être commercialisée à grande échelle, ce coût doit être divisé par 50. De plus, il faut ajouter le coût du moteur et de la voiture elle-même. Le coût élevé est principalement dû aux matériaux coûteux comme le catalyseur en platine, le graphite et la membrane à H<sup>+</sup>.
- **Durée de vie limitée:** Les piles à combustible ont une durée de vie limitée, généralement de quelques milliers d'heures, ce qui pose des défis pour leur utilisation à long terme.
- **Disponibilité des combustibles :** La disponibilité de combustibles de qualité adéquate est limitée. Il n'existe pas encore de réseau de distribution largement déployé pour l'hydrogène ou d'autres combustibles nécessaires pour les piles à combustible.

**III.4 Différents types des piles à combustibles**

Il existe plusieurs types de piles à combustible, chacune ayant des caractéristiques spécifiques en termes d'électrolyte utilisé, de température de fonctionnement, d'application, de type de combustible utilisé et de charge en mouvement. Plusieurs technologies sont utilisées. En plus de la PEMFC, qui est la plus facile à utiliser, il existe les SOFC, MCFC, PAFC, DMFC et AFC.

**Tableau III.1 :** Caractéristiques des différents types de PAC

Type	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolyte	Solution alcaline KOH	Membrane échangeuse de protons (MEP)	Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mélange de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dans une matrice LiAlO <sub>2</sub>	Oxyde de zircon ZrO <sub>2</sub> et yttrium Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (céramique)	MEP ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Catalyseur	Platine	Platine	Platine	Nickel et oxyde De nickel	Cem et nickel zircone	Platine
Charge mobile	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>
Température de fonctionnement (°C)	60-200	40-90	180-210	630-650	900-1000	70-100
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> produit à partir d'hydrocarbures ou du méthanol	H <sub>2</sub> produit à partir d'hydrocarbures	H <sub>2</sub> produit à partir d'hydrocarbures CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> et CO produit à partir d'hydrocarbures	Méthanol

Oxydants	O <sub>2</sub>	air/O <sub>2</sub>	air/O <sub>2</sub>	air/O <sub>2</sub>	air/O <sub>2</sub>	air/O <sub>2</sub>
Rendement%	60 -70	35-40	40	60	50-70	20-45
Applications	NASA	Véhicules	Install. Stationnaires (cogénération)	Install. Stationnaires (cogénération)	Install. Stationnaires (cogénération)	Véhicule

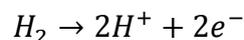
### III.4.1 PEMFC

Les avantages de la pile à combustible sont indéniables, et son intérêt scientifique est également notable. Parmi les différents types de piles à combustible, la PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ou pile à membrane échangeuse de protons se distingue par ses caractéristiques spécifiques. Cette technologie est actuellement privilégiée pour l'équipement des véhicules à traction électrique, les applications électroniques portables (micro-ordinateurs, téléphones portables, etc.) et la cogénération de petite et moyenne puissance (comme l'alimentation des habitations en chaleur et en électricité).

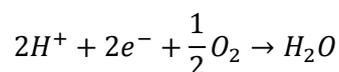
Pour les applications embarquées, la pile à combustible pourrait remplacer avantageusement les batteries classiques, offrant une meilleure autonomie et une recharge plus rapide. De manière générale, elle présente un bon rendement électrique, une large gamme de puissance et fonctionne de manière silencieuse. Cependant, elle souffre actuellement de limitations importantes en termes de coût, de durée de vie et de rapport poids/volume.

#### A. Principe de fonctionnement

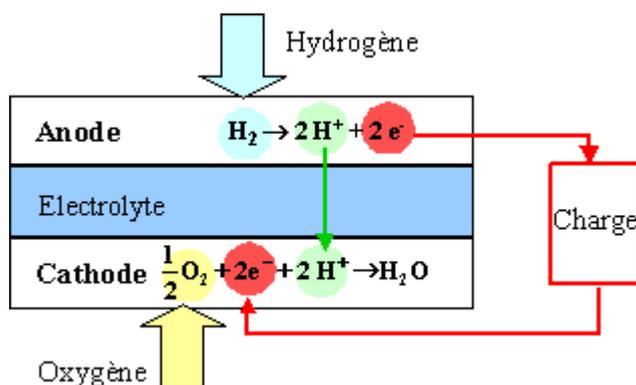
La cellule de base d'un convertisseur électrochimique est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. L'électrolyte de la PEMFC est une membrane poreuse hydratée. A l'anode, l'hydrogène est oxydé selon la réaction suivante :



La membrane, imperméable à l'hydrogène, ne laisse passer que les protons. Les électrons sont donc acheminés par un circuit électrique extérieur vers l'autre électrode, la cathode, où ils se combinent à l'oxygène de l'air et aux protons pour produire de l'eau, selon la réaction de réduction suivante :



Un schéma de principe est présenté sur la figure III.3.



**Fig.III.3** Schéma de principe d'une PEMFC

La tension théorique à vide d'une cellule élémentaire de pile à combustible idéale est de 1,23 V aux conditions standard. Dans une pile à combustible réelle, la tension mesurée à vide est de l'ordre de 1 V. Celle-ci est de l'ordre de 0,5 à 0,7 V à pleine charge. Pour obtenir une tension élevée, il est donc nécessaire de mettre en série plusieurs cellules en formant un stack. Aujourd'hui, on rend contre des stacks comportant jusqu'à 100 à 120 cellules et donc des tensions nominales comprises entre 60 et 80 V. Le courant débité est directement lié à la surface active des cellules et est aujourd'hui de l'ordre de  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ .

### B. Membrane polymère

Le matériau le plus utilisé actuellement pour la membrane échangeuse d'ions est le Nafion. C'est un copolymère à structure perfluorée (de type Téflon) sur lequel sont greffés des groupements sulfonate  $SO_3^-$  (l'électrolyte est donc acide). Son épaisseur varie généralement de 50 à 150  $\mu\text{m}$ . Pour assurer la migration des protons grâce à une bonne conductivité ionique, la membrane doit être hydratée. Les travaux de recherche sur les membranes visent à développer des alternatives aux membranes Nafion qui pourraient fonctionner à des températures plus élevées. En augmentant la différence de température entre la pile et le milieu ambiant, il est possible de réduire la taille des échangeurs de refroidissement ce qui est crucial pour les applications embarquées.

Une épaisseur moindre et une meilleure conductivité ionique permettraient également d'améliorer les performances du générateur en réduisant ses pertes internes, notamment l'effet Joule induit par le transport des cations dans la membrane. L'épaisseur de la membrane polymère échangeuse d'ions résulte d'un compromis entre plusieurs paramètres: les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméabilité aux gaz, les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication. Comme tout électrolyte de pile à combustible, celui-ci doit présenter une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électronique. De plus, la membrane joue également un rôle de support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces.

### – Résistivité ionique

La résistivité ionique de la membrane polymère ionique peut être assimilée à la résistance interne d'un générateur et sa valeur conditionne, pour une grande part, le rendement de la pile. La résistivité des matériaux polymères conducteurs de protons dépend de différents facteurs tels que la température, la concentration en groupement ionique et la concentration en eau dans la membrane. La température : l'augmentation de 25 °C à 80 C permet de doubler environ la valeur de la conductivité.

La concentration en groupement ionique et la nature de la fonction acide : le polymère NAFION® 1100 (Dupont) utilisé en pile à combustible a une concentration de 1 milli mole de groupement SO<sub>3</sub>H pour 1,1 g de polymère sec. (Soit 1100 g de masse équivalente).

La teneur en eau de la membrane : la conductivité est très faible pour un polymère sec et augmente rapidement lorsque la membrane est hydratée (les polymères NAFION® peuvent absorber près de 20% de leur poids en eau). En effet, les protons ne peuvent migrer sous l'effet du champ électrique que s'ils possèdent au tour d'eux un cortège d'eau de solvation (environ 2 à 5 molécules d'eau par proton). Cette caractéristique est très importante lors de la mise au point de la pile, compte tenu des flux d'eau à gérer.

### – Perméabilité gazeuse

C'est une propriété importante qui détermine l'étanchéité de la membrane. Elle représente le flux de gaz traversant la membrane soumise à un gradient de pression de ce même gaz par unité de surface et d'épaisseur de la membrane.

#### Exemple :

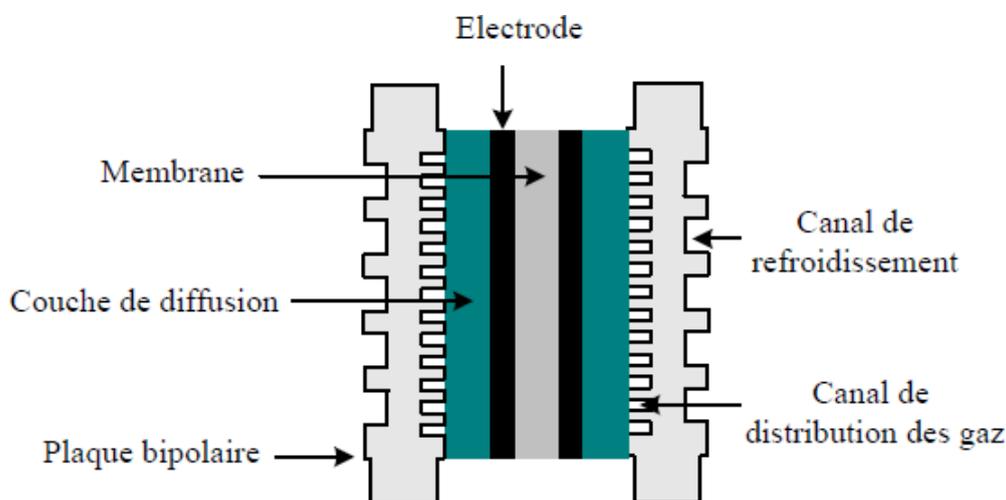
Le débit d'hydrogène au travers d'une membrane NAFION de 200 µm soumise à quelques bars de pression est voisin de 1 mg d'hydrogène s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Tous les gaz peuvent perméer au travers de ces membranes de manière plus ou moins rapide ; l'hydrogène, de par sa taille, migre environ 2 à 5 fois plus vite que l'oxygène ou l'azote. Ce débit de gaz à travers la membrane est proportionnel au gradient de pression qui diminue fortement lorsque les électrodes fonctionnent (par appauvrissement des espèces réactives au voisinage des électrodes) sous une densité de courant importante. À courant nul, le débit de gaz traversant la membrane est donc maximal.

#### Electrodes

Elles ont une triple fonction:

- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz;
- Permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit grâce à la présence de polymère ionique;

- Évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques être distribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques. La figure III.4 présente un schéma détaillé de l'électrode dans la pile à combustible.

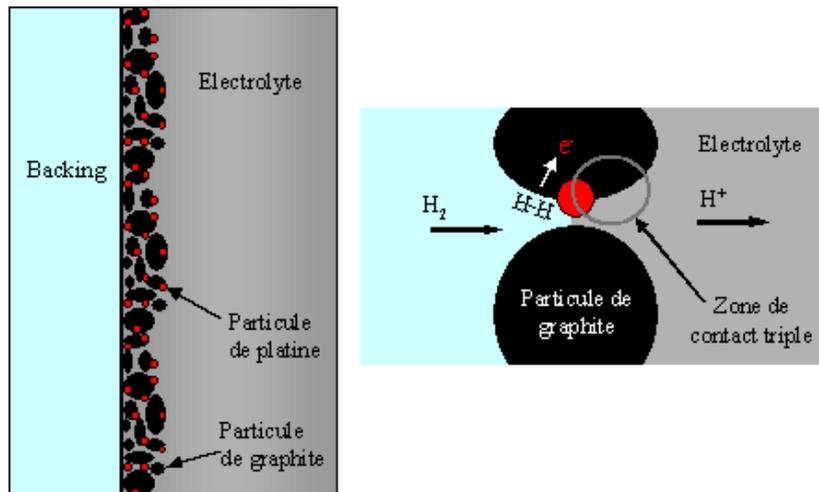


**Fig.III.4** Schéma explicatif de l'électrode dans la pile à combustible

L'épaisseur des électrodes d'une PEMFC est de 10 à 30  $\mu m$ . Elles se caractérisent par la présence de 3 constituants fondamentaux formant une zone de contact triple entre les réactifs gazeux, les ions et les électrons. Le platine, compatible avec l'électrolyte acide et permettant d'obtenir des densités de courant importantes est le catalyseur de chaque demi-réaction. La teneur en platine varie entre 0,01 et 1  $mg/cm^2$  d'électrode. Les particules de platine de 2 à 4  $nm$  de diamètre, sont déposées sur un support carboné finement divisé assurant l'évacuation des électrons à l'anode et leur redistribution à la cathode. L'ensemble est imprégné du matériau utilisé comme électrolyte pour assurer la continuité ionique depuis les sites catalytiques anodiques vers les sites cathodiques. Les développements actuels concernant les électrodes ont pour objectifs principaux:

- La diminution de la quantité de platine nécessaire au bon fonctionnement de l'électrode (actuellement  $0,2 g.cm^{-2}$ );
- La réduction de leur sensibilité à l'empoisonnement au monoxyde de carbone (CO);
- L'élaboration de nouveaux matériaux catalytiques moins onéreux.

La figure III.5 représente les zones de triple contact à l'anode.



**Fig.III.5** Zones de triple contact à l'anode

### C. Les couches de diffusion et les plaques bipolaires

L'ensemble électrode-membrane-électrode (EME) est obtenu par pressage à chaud des électrodes sur la membrane ou par des procédés de dépôt de type PVD visant à obtenir des électrodes nanostructurées. L'EME est ensuite inséré entre 2 couches de diffusion (matériau carboné imprégné de Téflon). Le tout est maintenu entre deux plaques bipolaires. L'association des divers éléments constituant le cœur de pile est présentée sur la figure III.6.

Ce sont les plaques qui sont en contact avec la surface des électrodes et qui permettent sur toute la surface de l'électrode :

- La distribution des gaz;
- La collecte des électrons;
- L'évacuation des produits formés (l'eau à l'anode et des gaz n'ayant pas réagi comme par exemple l'azote si la pile est alimentée avec de l'air).

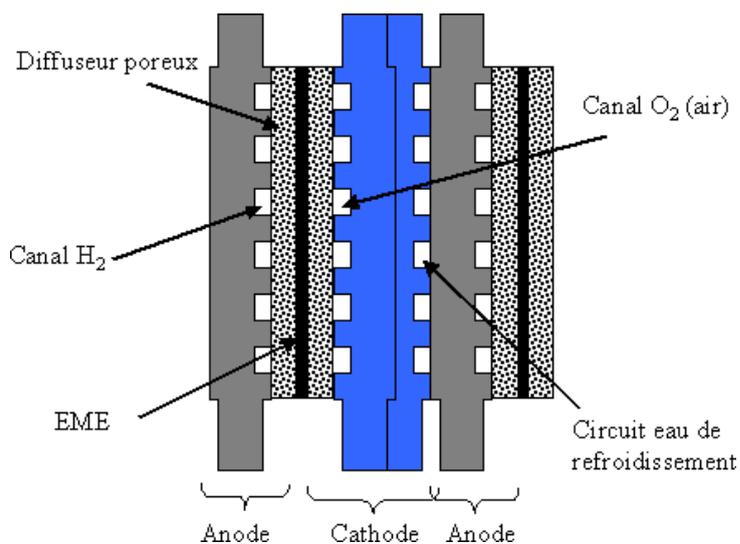
Comme tout générateur électrique, la pile à combustible dégage une forte quantité de chaleur qu'il est parfois nécessaire de dissiper.

#### Exemple

Une pile de 30 kW fonctionnant sous une tension moyenne de cellule de 0,7 V produit également environ 30 kW de chaleur. Certaines plaques bipolaires sont donc conçues de telle sorte à pouvoir évacuer cette chaleur grâce à un circuit d'eau interne.

A l'intérieur des plaques, un circuit de refroidissement (à eau pour les puissances supérieures au kW ou à air) permet la régulation thermique de l'empilement : la température optimale de fonctionnement de la PEMFC est de 60°C à 80°C mais les piles à membrane polymère sont capables de produire du courant à température ambiante.

Les plaques bipolaires servent aussi à collecter le courant et à assurer la mise en série électrique des cellules. Les couches de diffusion assurent une bonne distribution des gaz sur toute la surface de réaction, qui est la surface active de l'électrode. Elles doivent avoir une bonne résistance mécanique à la température et à la présence d'eau. Sur la figure III.6 est représenté le cœur de pile à combustible PEMFC.



**Fig.III.6** Cœur de pile à combustible PEMFC

La puissance totale de la pile dépend de la surface de l'EME qui peut varier de quelques millimètres carrés pour les micro-piles à plusieurs centaines de centimètres carrés (pour chaque cellule) pour les piles de plus forte puissance. Un module de plusieurs *kW* ou de plusieurs dizaines de *kW* peut être constitué de plus d'une centaine de cellules.

Les travaux actuels portent sur:

- La réduction de la quantité de platine qui est un matériau onéreux;
- La réduction de l'épaisseur de la membrane qui en s'opposant à la circulation des ions intervient pour une part non négligeable dans la résistance interne du système;
- La recherche de matériaux de membrane pouvant fonctionner à des températures entre 40 – 90 degrés actuels.

#### **D. Auxiliaires d'une pile à combustible PEM**

Les auxiliaires d'une pile à combustible PEM sont les différents appareils qui entourent le stack (voir la figure III.7).

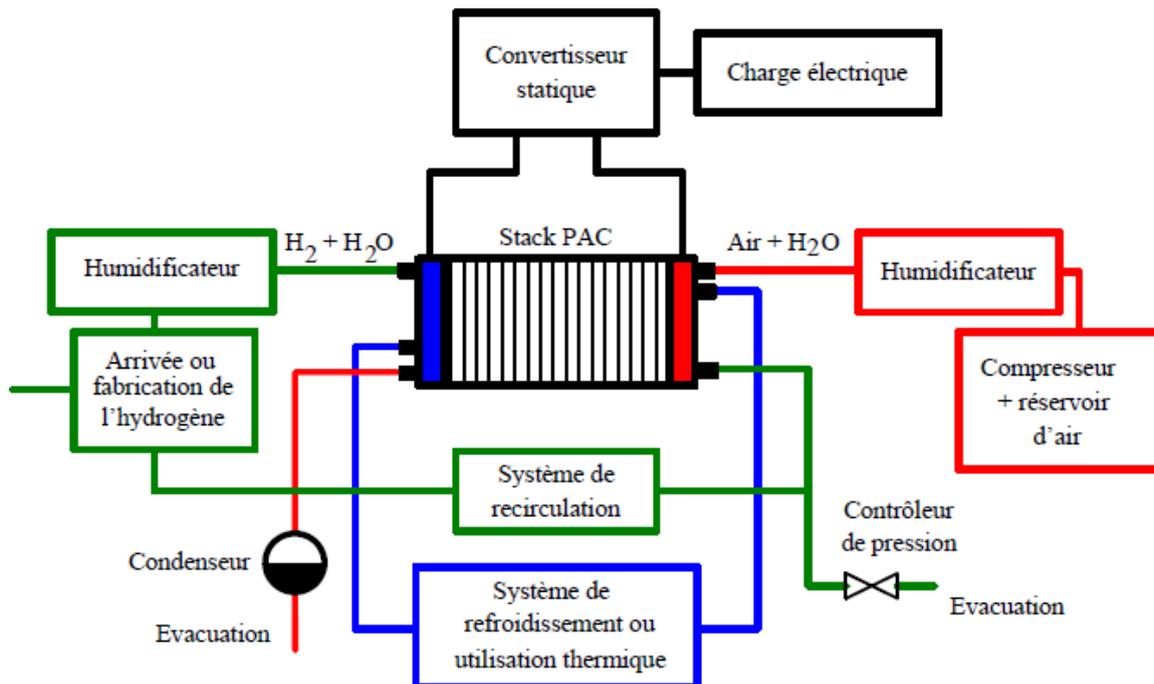


Fig.III.7 Auxiliaires d'une pile à combustible

On rencontre généralement:

- Un compresseur ou une turbine qui alimente le circuit cathodique en air ; Du **côté de l'air**, la nécessité d'évacuer l'eau formée et la pression partielle de l'oxygène relativement faible obligent à travailler avec des débits relativement importants : environ  $1 \text{ g d'air} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kW}^{-1}$
- Un système d'alimentation en hydrogène qui selon que l'hydrogène est fabriqué sur place ou non, comprend dans le premier cas un système de reformage et dans le deuxième cas des réservoirs sous pression et un ou des détendeurs assurant le réglage de la pression de l'hydrogène à celle de fonctionnement de la pile ; le débit de gaz peut correspondre exactement à la consommation d'hydrogène de la pile: soit  $0,015 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kW}^{-1}$  ;
- Un ou deux humidificateurs selon qu'un ou deux des gaz d'alimentation sont humidifiés afin de permettre un bon fonctionnement des membranes ;
- Différents accessoires destinés à la distribution des gaz (électrovannes, tuyauteries, etc.);
- Un circuit de refroidissement qui permet la régulation de la température de fonctionnement de la pile (circuit de refroidissement et de chauffage pour le démarrage, capteurs thermiques, etc.) ;
- Un convertisseur statique qui permet la gestion de l'énergie délivrée par la PAC;
- Un élément de contrôle assurant la gestion des flux de gaz en fonction du courant demandé et la sécurité du système.

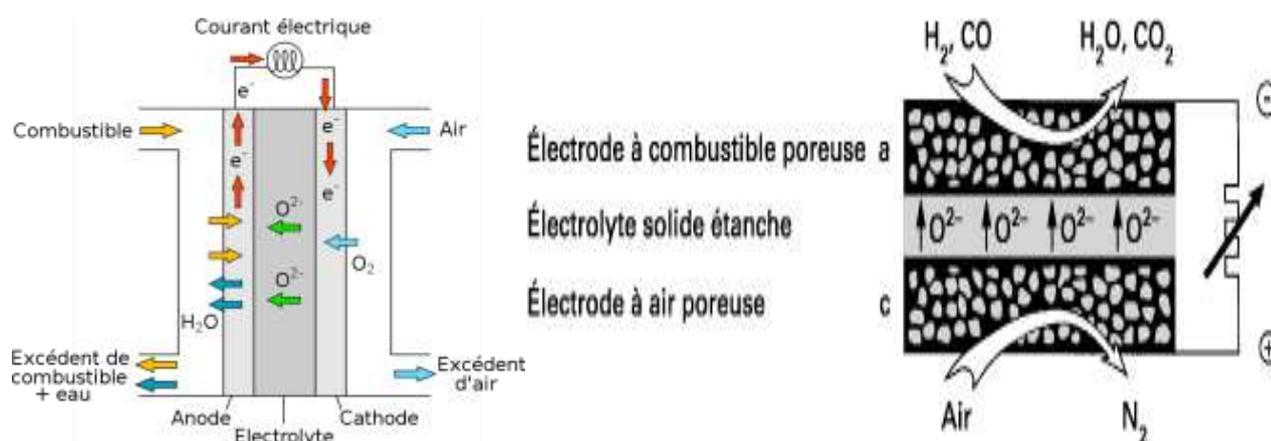
La présence de ces appareils qui consomment une partie de l'énergie produite par la pile à combustible dégrade le rendement du système. Leur conception est donc souvent un élément clé dans

le développement d'un système pile à combustible.

### III.4.2 Piles à oxyde solide (SOFC)

#### A. Généralités

La pile à combustible à oxyde électrolyte solide (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC), peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramiques fonctionnelles utilisant un combustible et un comburant gazeux et fonctionnant au voisinage de 1 000 °C. La cellule élémentaire correspondante (figure III.8) comporte un électrolyte solide, une électrode à oxygène (cathode c) et une électrode à combustible (anode a).



**Fig.III.8** Schéma de principe d'une cellule élémentaire de pile à combustible à oxyde électrolyte solide

Réaction à la cathode :  $\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$  Réaction à l'anode :  $H_2 + O_2^- \rightarrow H_2O + 2e^-$

L'association de plusieurs cellules élémentaires pour former une **batterie** nécessite l'utilisation d'un matériau d'interconnexion (céramique ou métallique) conducteur électronique.

Les caractéristiques de **fonctionnement** des piles SOFC, notamment la température, leur confèrent nombre d'avantages sur les générateurs électrochimiques classiques, par exemple:

- L'utilisation de catalyseurs coûteux (Pt, Ru...) n'est pas nécessaire;
- Un rendement global de 50 % peut être atteint ;
- Les problèmes de maintenance, liés notamment à la perte d'électrolyte et à la corrosion des électrodes, ne se posent pas;
- Leur nature modulaire offre une plus grande flexibilité pour les capacités de production d'énergie électrique...

## B. Matériaux

### ❖ Électrolyte

Les propriétés requises pour l'électrolyte sont principalement imposées par la haute température de fonctionnement des SOFC. On utilise des céramiques à base d'oxydes.  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$  Matériaux de cathodes. Les contraintes imposées à ces matériaux (conductivité élevée, activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, stabilité chimique en milieu oxydant, etc.) réduisent le choix aux métaux nobles (Pt, Ag, Au) et à certains systèmes d'oxydes.

Les manganites de lanthane dopées semblent les plus prometteurs pour le développement technologique des SOFC.  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$  avec une porosité comprise entre 30 et 40 %.

### ❖ Matériaux d'anodes

Compte tenu de sa faible volatilité, de sa stabilité chimique en milieu réducteur, de sa bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation des gaz combustibles présents à l'anode et des coûts modérés de mise en œuvre, le nickel se présente actuellement comme le meilleur candidat tant que matériau d'anode dans les SOFC. On utilise le cermet nickel/zircone avec une proportion en nickel voisine de 50%.

### ❖ Matériaux d'interconnexion

Les matériaux d'interconnexion servent à réaliser le contact électrique de cellules élémentaires pour la confection de batteries. De par cette fonction, ils sont en contact avec le milieu oxydant et réducteur de la cathode et de l'anode respectivement. Cela requiert, en particulier, une stabilité chimique, une parfaite étanchéité et une conductivité électronique prépondérante élevée.

Aujourd'hui, les matériaux satisfaisant au mieux aux conditions requises sont des **solutions solides à base de  $\text{La CrO}_3$** . Les chromites de lanthane  $\text{La (M) CrO}_3$ .

## C. Aspects technologiques et performances

L'objectif est de réaliser des systèmes complets capables de délivrer une densité de courant de  $0,4 \text{ A/cm}^2$  sous  $0,7 \text{ V}$ . Trois types de configurations (tubulaire, plane et monolithique) ont été étudiés à ce jour, les deux premières connaissant un développement technologique important. Les trois configurations mettent en jeu les mêmes constituants électrochimiquement actifs, à savoir :

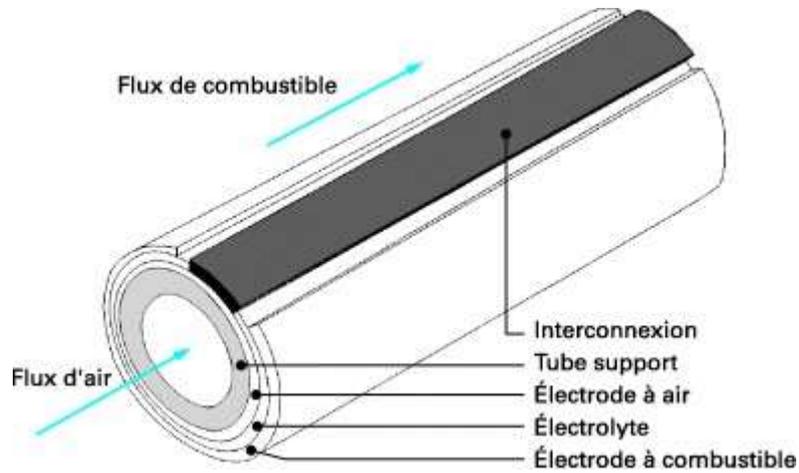
– Électrolyte:  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ ;

– Anode : cermet nickel/zircone avec une proportion en nickel voisine de 50 % et une porosité de l'ordre de 40%;

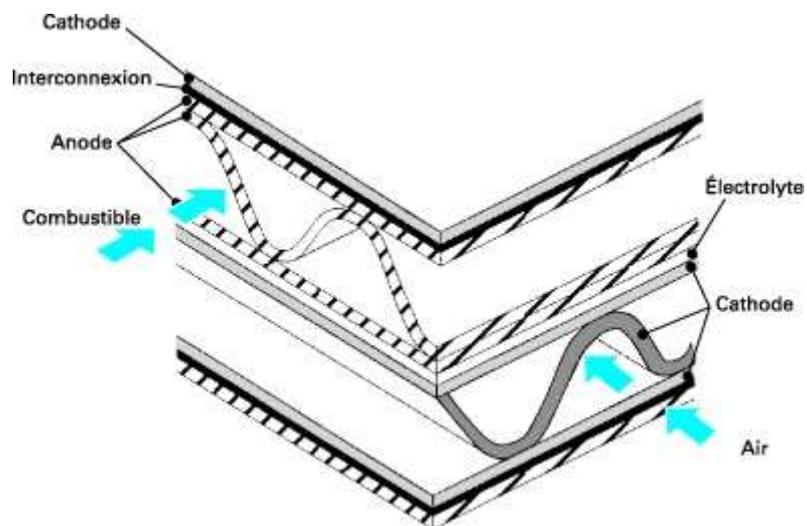
– Cathode:  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$  avec une porosité comprise entre 30 et 40 % ;

Différents matériaux d'interconnexion: chromites de lanthane  $\text{La (M) CrO}_3$ , sur les figures III. 9, III.10 et III.11 sont montrées les, Cellule élémentaire tubulaire avec tube support en zircone

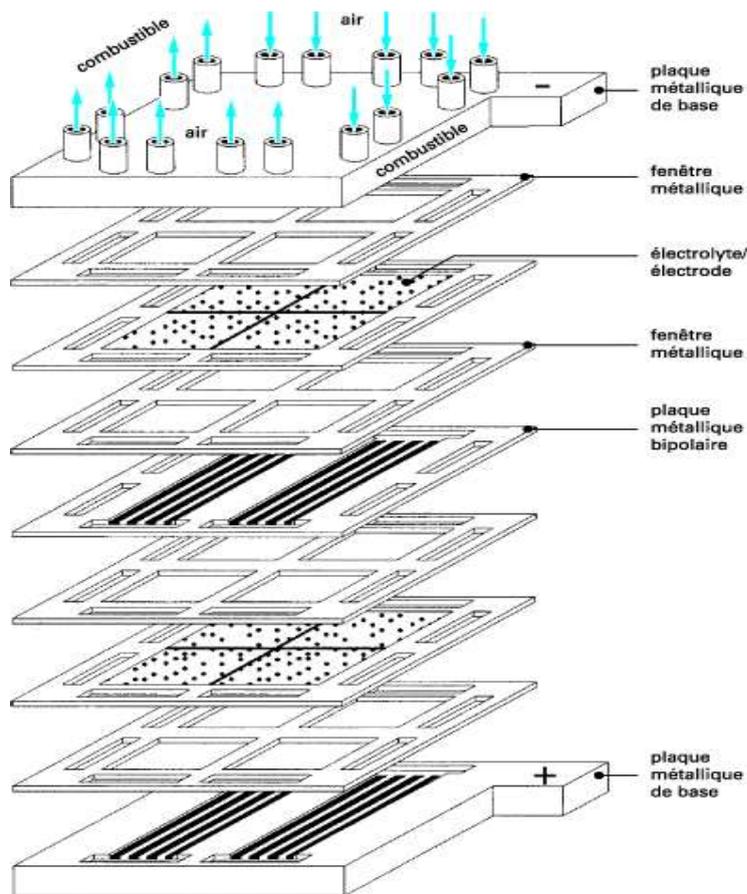
stabilisée, Assemblage de cellules dans la configuration monolithique et Assemblage de cellules dans la configuration plane respectivement.



**Fig. III.9** Cellule élémentaire tubulaire avec tube support en zircone stabilisée [Siemens-Westinghouse]



**Fig.III.10** Assemblage de cellules dans la configuration monolithique



**Fig.III.11** Assemblage de cellules dans la configuration plane [Siemens]

Les performances potentielles de cellules fonctionnant à 1000°C avec 400mA/cm<sup>2</sup> sont présentées dans Tableau III.2.

**Tableau III.2** Performances de cellules de fonctionnement

Configuration	Différence de potentiel (V)	Densité de puissance (W/cm <sup>2</sup> )	Rendement (%)
Tubulaire	0,65	0,261	50
Plane	0,8	0,318	61
Monolithique	0,84	0,335	65

### D. Applications stationnaires

Dans le cas des applications stationnaires, on distingue:

- Les applications domestiques (chaleur et électricité, quelques kW) ;
- La production de chaleur et d'électricité par cogénération ;
- La production centralisée d'électricité avec couplage avec une turbine à gaz ou à vapeur.

Grâce à leur température élevée, les SOFC peuvent atteindre de hauts rendements électriques. Bien qu'en théorie, le rendement soit moins bon à haute température, il est possible de récupérer la chaleur produite soit pour l'utiliser pour de la cogénération, soit pour augmenter le rendement électrique par couplage avec une turbine à gaz: certains auteurs donnent alors des rendements de plus de 70%.

L'autre application stationnaire des SOFC est dans les petites applications domestiques de quelques kW, dans ce cas la chaleur produite peut être réutilisée pour les besoins en eau chaude ou le chauffage de l'habitation. Par rapport aux PEMFC qui sont leurs concurrentes directes dans ce domaine, les SOFC ont l'avantage de pouvoir utiliser directement de multiples carburants: du gaz naturel au charbon gazéifié en passant par la biomasse. Sulzer Hexis- l'une des entreprises les plus impliquées avec des SOFC conçues pour ce type d'application – vise un marché allant des habitations individuelles aux petits immeubles.



**Fig.III.12** Installation Siemens-Westinghouse de Irvine (220kW) (2002)

### III.4.3 Piles à carbonate fondu (MCFC)

Les propriétés chimiques et électrochimiques des carbonates alcalins fondus sont à l'origine de la spécificité et de l'intérêt des piles à combustible à carbonate fondu (*Molten Carbonate Fuel Cells*, MCFC). En effet, ils forment, à partir d'éléments abondants dans la nature et non toxiques, des mélanges eutectiques à point de fusion relativement bas ( $488\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{K}_2\text{CO}_3$ :62-38 mole %) et de conductivité électrique élevée ( $1,3\text{ à }2,5\text{ S.cm}^{-1}$  autour de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ce milieu électrolytique, relativement

stable et non volatil, est compatible avec une **température de fonctionnement** de 650 °C :

– D'une part, cette température est favorable à la cinétique des réactions d'oxydation du combustible ( $H_2$ , CO, gaz naturel, charbon gazéifié, etc.) et de réduction du comburant (oxygène de l'air) et autorise par conséquent, l'utilisation de matériaux d'électrodes, tels que le nickel, moins coûteux que les métaux précieux utilisés dans les piles à combustible à basse température;

– D'autre part, elle permet la cogénération d'énergie électrique et de chaleur.

### A. Fonctionnement

Un des aspects les plus prometteurs des carbonates fondus est la possibilité d'utiliser, outre l'hydrogène, des combustibles plus courants tels que le gaz naturel, le méthanol, le charbon gazéifié ou le gaz de synthèse. À la différence des autres types de piles, le comburant est constitué par un mélange d'air (70 %) et de dioxyde de carbone  $CO_2$  (30%).

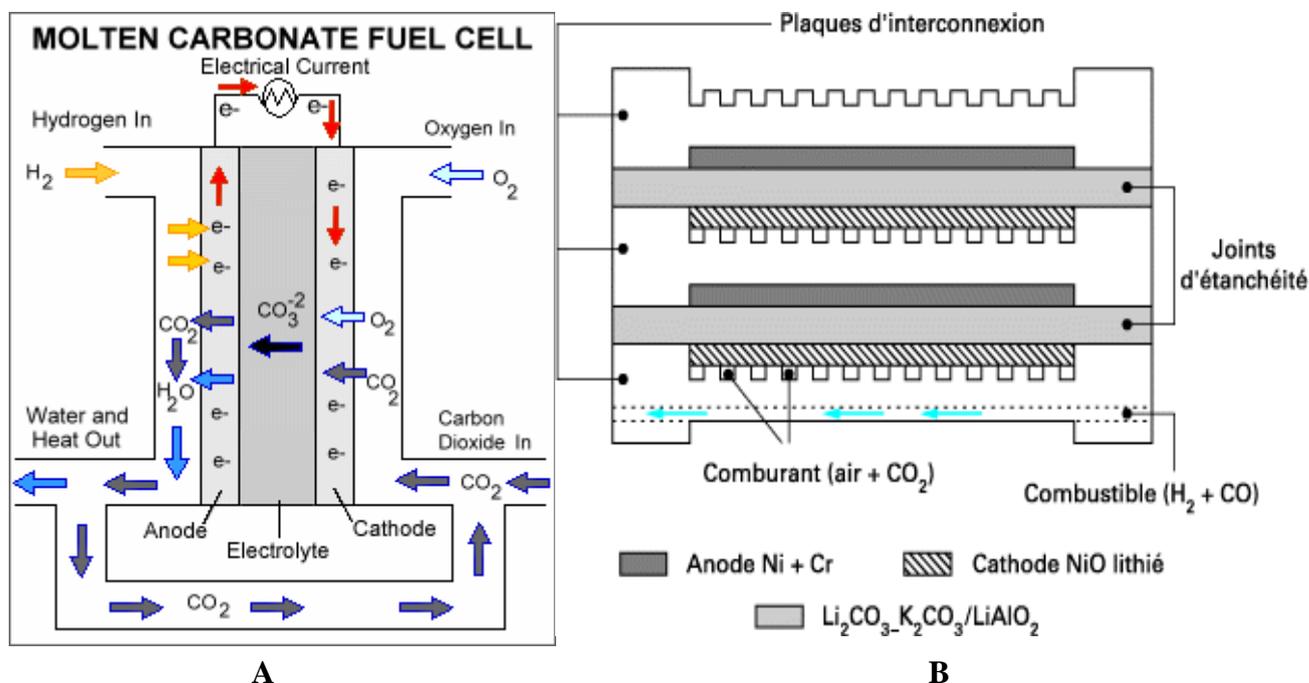
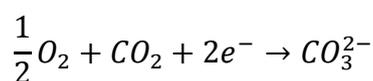


Fig.III.13 Représentation schématique d'une MCFC

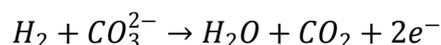
La réaction électrochimique ayant lieu à la cathode est la suivante:



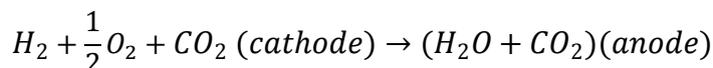
Cette réaction globale a toujours lieu, mais une analyse détaillée a montré que le mécanisme de réduction fait intervenir des espèces réduites de l'oxygène, et  $O^{2-}$ .

À l'**anode**, on a les réactions électrochimiques suivantes:

– Si le combustible est l'**hydrogène**:



La cinétique de cette oxydation est considérée comme rapide. La réaction chimique globale de la pile est la suivante :



Bien que les ions carbonates prennent part aux réactions, le milieu fondu demeure de composition invariable. Par ailleurs, CO<sub>2</sub> formé à l'anode est recyclé à la cathode pour y être consommé.

La force électro motrice de la pile peut ainsi s'exprimer selon:

$$fem = fem^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(H_2)p(O_2)^{1/2}}{p(H_2O)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(CO_2)_{anode}}{p(CO_2)_{cathode}}$$

Avec:

f.é.m.<sup>0</sup>: force électromotrice d'une pile où toutes les espèces ont une activité unitaire

$p(i)$ : Pression partielle du gaz  $i$ .

– Si le combustible est le **méthane**:

Celui-ci est transformé au préalable en gaz de synthèse (H<sub>2</sub> et CO) par évapore formage (réaction qui est favorisée dans les conditions de fonctionnement des piles MCFC). La réaction d'oxydation devient:

### B. Constitution des piles MCFC: état de l'art, améliorations

Chaque cellule unité est formée d'une anode séparée de la cathode par une matrice contenant le mélange eutectique de carbonates fondus.

L'assemblage d'une pile (cellules unités placées en série) est assuré par des **plaques d'interconnexion** (en acier inoxydable) nervurées qui assurent la distribution des gaz et permettent la séparation d'une anode et d'une cathode adjacente. Du côté anodique, la plaque d'interconnexion est recouverte d'une fine couche de nickel protectrice, stable sous atmosphère réductrice. Du côté cathodique, l'acier inoxydable est utilisé sans revêtement.

Les caractéristiques actuelles des différents composants des piles à carbonates fondus et les perspectives d'amélioration sont données dans le tableau III.3.

**Tableau III.3** Composants des piles à combustible à carbonates fondus

Composant	État de l'art	Caractéristiques	Matériaux alternatifs et objectifs généraux

Anode	Ni poreux +2 à 10% de Cr ( ou Ni-Al)	0,5 à 0,8 mm d'épaisseur 0,1 à 1 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> porosité: 55-70% (pores de 3 à 5 μm)	Cu-Ni-AlCeO <sub>2</sub> dopé Matériaux moins coûteux et en moindres quantités
Cathode	Ni recouvert de NiO lithié: Li <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> O	0,5 à 0,75 mm d'épaisseur 0,5 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> porosité: 70-80% à 60-65% après lithiation (pores de 7 à 15 μm et de 1 μm)	LiFeO <sub>2</sub> (stable, insoluble, mais rendement électrique faible) LiCoO <sub>2</sub> moins soluble faible dissolution dans les carbonates et perte de rendement modérée
Mélange eutectique de carbonates	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (62-38 mole%)		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (52-48 mole %) + ajouts d'alcalino-terreux, faible dissolution cathode, conductivité, corrosion plaques d'interconnexion et perte par évaporation
Support poreux	γ-LiAlO <sub>2</sub> : 55 % α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 15%	particules de 0,1 μm particules de 100 μm fibres de 5 mm de diamètre	CeO <sub>2</sub> (mais coûteux) α-LiAlO <sub>2</sub> : particules + fibres meilleure rétention des carbonates, stabilité et coût
Matrice électrolyte	Plaque obtenue par coulage en bandes	0,25 à 0,5 mm d'épaisseur 0,1 à 12 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	diminution de l'épaisseur limiter la résistance ohmique

Plaques/interconnexion	Aciers inox à base de Fe-Ni-Cr	plaques nervurées : canaux pour le passage des gaz réducteur et oxydant	Aciers à haute teneur en Al du côté anodique Aciers à haute teneur en Cr du côté cathodique Tenue à la corrosion
Revêtement des plaques du côté anodique	Ni	Fine couche déposée	Matériaux conducteurs et résistants à la corrosion

D'un point de vue global, trois facteurs primordiaux limitent la durée de vie des piles:

- **La dégradation des électrodes** au contact de l'électrolyte, notamment la dissolution de la cathode de NiO lithié, car  $Ni^{2+}$  alors formé est susceptible d'être réduit en Ni dans les zones riches en  $H_2$  de l'électrolyte et de provoquer ainsi un court-circuit entre les deux électrodes;
- **La corrosion des plaques d'interconnexion** et de leurs éventuels revêtements par pénétration des carbonates à travers les fissures créées dans les électrodes, ou par contact direct avec l'électrolyte au niveau des joints d'étanchéité;
- **La perte d'électrolyte** et l'évolution de la composition du mélange eutectique par évaporation ou par les différentes réactions de corrosion.

Il est essentiel d'améliorer la nature et la morphologie de tous les matériaux impliqués afin d'atteindre des durées de vie supérieures à 40000 h à coût compétitif.

### C. Avantages et Inconvénients

Elle fait partie des piles dites à «électrolyte liquide» et fonctionnant à haute température (vers  $650^{\circ}C$ ); cette haute température permet :

- +Une valorisation intéressante des calories rejetées à haut niveau thermique, et en particulier le couplage avec une turbine à gaz en aval ;
- +Le reformage direct à l'anode de combustibles type hydrocarbures ;
- +Un rendement électrique élevé (60%) ;
- +L'utilisation de métaux non précieux pour les électrodes.

- La concurrence directe avec la pile «tout solide» de type SOFC dont les développements se tournent de plus en plus vers des températures dites intermédiaires ( $700 - 750^{\circ}C$ ),

- La gestion d'un électrolyte liquide et les risques de corrosion de l'oxyde de nickel par l'électrolyte
- La nécessité d'injecter du CO<sub>2</sub> à la cathode, récupérée à l'anode, ce qui complique les systèmes.

#### D. Application des MCFC

Les applications de ce type de piles ont dans le **stationnaire**:

- Production d'électricité avec des installations de type centrale électrique,
- Cogénération pour des applications industrielles ou des bâtiments (Piscine, école, hôpitaux, etc.).
- Toutes les piles installées dans le monde ont une puissance allant de quelques centaines de kW à plusieurs MW.
- Compte tenu de leurs caractéristiques, on estime que de nombreux progrès sont encore à faire en particulier du côté des matériaux. D'autant que les piles à carbonates fondus sont en concurrence avec les piles de type SOFC pour les applications stationnaires.

### III.4.4 Piles à acide phosphorique (PAFC)

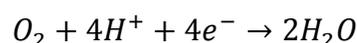
De toutes les piles à combustible, les PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) sont les plus développées et les plus proches d'une commercialisation. Des unités de puissance électrique de 100 à 200 kW sont fabriquées en série par la société américaine ONSI (filiale IFC/UTC et Toshiba), qui a produit sa centième pile en 1997, et par Fuji au Japon.

#### A. Réactions

Le combustible à l'anode est l'hydrogène, chaque atome se dissocie sous l'influence du Platine en deux protons et deux électrons :



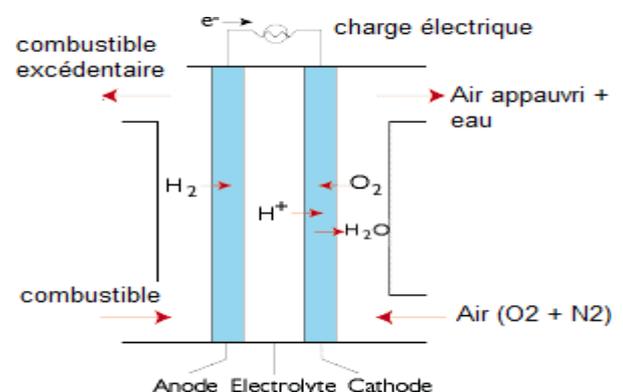
Du côté de la cathode, l'oxygène de l'air est oxydé selon:



L'eau est évacuée sous forme vapeur.

Le schéma de principe d'une pile PAFC est montré

Sur la figure III.14.



**Fig.III.14** Schéma de principe d'une pile PAFC

## B. Electrolyte

Elles utilisent de l'acide phosphorique concentré (100 %) comme **électrolyte** immobilisé dans une matrice de carbure de silicium. Ce liquide visqueux a l'avantage d'être peu volatil, d'avoir une bonne conductivité ionique à haute température et une bonne solubilité de l'oxygène. Il se solidifie à 42 °C, ce qui oblige à tout moment de maintenir la PAFC en veille chaude, même pendant les périodes d'arrêt.

La température de fonctionnement: au moins 190°C pour éviter la dissolution de l'eau dans l'électrolyte acide et au plus 210°C, température de début de décomposition de l'électrolyte. Des électrodes de carbone à haute surface spécifique sont utilisées à l'anode et la cathode. Elles sont composées de grains de carbone catalysé avec du platine.

## C. Combustible

Les PAFC fonctionnent avec du gaz naturel qui est transformé en hydrogène (environ 80%), CO<sub>2</sub> (environ 19%) et CO (environs 1%) par un reformeur et réacteur de gaz à l'eau. À la différence de celle des PEMFC, la température de fonctionnement des PAFC est suffisamment élevée pour empêcher un empoisonnement du platine de l'anode par le 1 % de monoxyde de carbone restant après la réaction de gaz à l'eau.

La **taille** d'une pile de puissance électrique de 200 kW (la PC25C de ONSI), prête à être branchée sur un réseau (électrique, gaz et chaleur), est de 5 m x 5 m x 7 m pour une masse de 17 t.

La chaleur pour cogénération est produite à 80 °C. Une plus faible quantité de chaleur peut également être récupérée à 120°C.

Les rendements électrique et thermique nominaux de la pile sont respectivement 35- 40 % et 40 % (PCI, pouvoir calorifique inférieur). Le rendement électrique est constant entre 50 et 100% de la puissance nominale, et décroît avec le temps par suite du vieillissement du cœur de la pile. Le rendement thermique varie en fonction de la température d'entrée et sortie du réseau de chaleur sur lequel la pile est raccordée.

Le vieillissement de l'empilement est le résultat de plusieurs facteurs:

- Une coalescence des particules de catalyseur réduisant la surface active de celui-ci ;
- Une évaporation de l'électrolyte ;
- Une corrosion des électrodes et de l'enceinte de l'empilement.

Ce vieillissement est accéléré par les arrêts et redémarrages de la pile, en particulier lorsque ceux-ci se font brutalement, comme un arrêt d'urgence. Il provoque une baisse progressive de la tension de l'empilement et une augmentation de la chaleur produite jusqu'à un point où la tension est trop faible pour le fonctionnement du convertisseur électronique et la quantité de chaleur générée trop importante pour être

évacuée par le système de refroidissement.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- Pression de 1 à 5 bars ;
- Refroidissement à air, eau ou eau/glycol;
- Taux d'utilisation de l'hydrogène de 70% à 80% ;
- Densité de courant 200-350 mA.cm<sup>-2</sup> (à la puissance nominale).

L'excédent d'hydrogène non utilisé dans le cœur électrochimique est brûlé dans le reformeur pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction de reformage.

#### **D. Utilisation des PAFC**

Les PAFC ont actuellement presque atteint leur plus haut niveau de développement. Ce type de pile semble posséder une grande fiabilité, le fonctionnement pendant 40 000 heures étant prouvé. Par contre les développements potentiels de cette technologie ne sont pas considérés comme très importants. Développées depuis les années 70, elles ont bénéficié de programmes de tests essentiellement aux USA et au Japon. On estime à près de 350 unités testées dans le monde entier, les ¾ d'entre elles ayant une puissance de 200kW/elt. A l'exception des piles développées par UTC pour l'Université de Georgetown (les PC28), toutes les PAFC ont des applications stationnaires. Les installations stationnaires testées ont permis aux énergéticiens d'acquérir une certaine expérience d'exploitation d'une pile à combustible et d'effectuer de nombreux essais portant sur la qualité du courant à la sortie de la pile, le temps de réponse. Ils ont ainsi acquis des données sur le rendement (électrique et thermique), la disponibilité, le vieillissement et son impact, le coût et la fréquence de maintenance, le coût d'exploitation, le niveau des émissions (NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>) et fait connaître cette technologie au public.

Au Japon a été installée une des plus grosses installations pile (construite par Toshiba et IFC (International Fuel Cell)): d'une puissance de 11 MW, elle a fonctionné de 1991 à 1997. Les deux installations PAFC les plus importantes se trouvent aussi au Japon avec la centrale de 5MW de Fuji Electric celle de 1MW de Toshiba. A cela s'ajoutent près de 200 autres modules entre 50 et 200 kW. Aux USA, un programme a permis le test de 30 unités dans des bâtiments de l'armée: ces piles en indépendance ou non vis à vis du réseau approvisionnaient des bâtiments en chaleur et électricité.

En comparaison, peu de piles PAFC ont été installées en Europe. La plupart sont du type ONSI ou Fuji Electric. Une pile O.N.S.I. de 200 kW<sub>e</sub> et 200 kW<sub>th</sub> a été installée en France à Chelles par E.D.F. et G.D.F., pour une action de démonstration. Elle consomme du gaz naturel fourni par G.D.F et fournit de l'électricité ainsi que de la chaleur à une température allant jusqu'à 80°C. Les principaux éléments de la pile PAFC sont le système de traitement du gaz naturel (désulfuriseur, reformeur et réacteur de gaz à l'eau), l'empilement électrochimique, l'onduleur et le système de contrôle-commande.

**Caractéristiques de la pile Pure Cell™ modèle 200:****Puissance électrique** 200 kW/235 kVA**Tension-Fréquence** 480/277 V-60Hz triphasé ou 400/230 V- 50Hz triphasé**Consommation** 58m<sup>3</sup>/h de gaz naturel**Rendement (base LHV)** Total 87%: 40% électrique –50% thermique**Emissions** < 2ppmv CO -< 1ppmvNO<sub>x</sub>**Energie thermique disponible** 260 kW à 60°C ou 130 kW à 60°C +130 kW à 121°C**Module de puissance** 3 x3x5,4 m – 18 T**Module de refroidissement** 1,2x4x1,2 m –760 kg

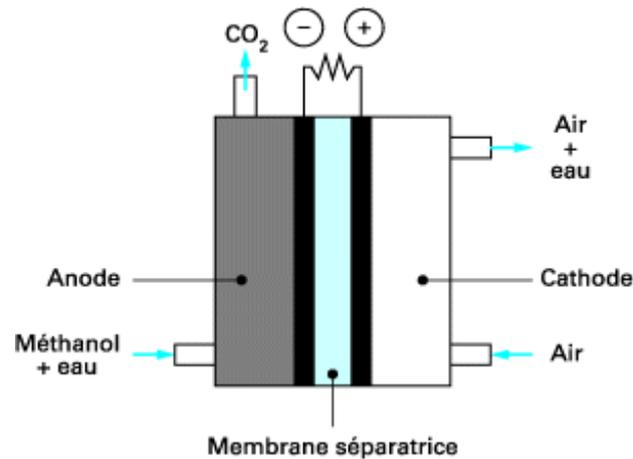
Soit un volume de 54,36 m<sup>3</sup> et une compacité de près de 4 W par litre alors qu'on a 500W/litre et par kilo environ pour le système générateur électrique complet pour la PEMFC et une énergie spécifique de l'ordre de 130 à 150 Wh/kg pour une batterie lithium-ion.

**E. Avantages et inconvénients**

- + Bonne fiabilité,
- + Rejets thermiques à une température élevée (vers 200°C), donc faciles à évacuer et éventuellement valorisables (eau chaude sanitaire, par exemple).
- Electrolyte liquide et corrosif (acide phosphorique) ;
- Technologie onéreuse ;
- Maintien de la PAFC en veille chaude.

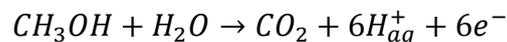
**III.4.5 Piles à méthanol directe (DMFC)****A. Fonctionnement**

L'électrolyte de cette pile est généralement un acide fort pour rejeter le gaz carbonique produit par la réaction. Si les premières piles (Shell Research, Hitachi, etc.) ont utilisé un milieu électrolytique aqueux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) les progrès récents résultent essentiellement de la conception de cellules dans lesquelles la membrane séparatrice joue également le rôle d'électrolyte solide (membrane échangeuse de protons ou PEM). C'est ce concept de piles à combustible à membrane protonique (PEMFC) qui a permis les développements spectaculaires des piles à méthanol à combustion directe. Principe d'une pile à méthanol directe DMFC est représenté sur la figure III.15.



**Fig.III.15** Principe d'une pile à méthanol directe DMFC

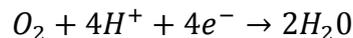
Dans une pile à méthanol, le méthanol est oxydé à l'anode (électrode négative), selon la réaction électrochimique:



Le potentiel anodique étant :

$$E_a^- = 0.016\text{V/ESH}$$

Et l'oxygène est réduit à la cathode (électrode positive) selon la réaction :

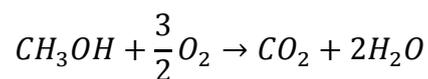


Le potentiel cathodique étant :

$$E_c^+ = 1.229\text{V/ESH}$$

Si bien que la réaction globale correspond à la combustion chimique du méthanol:

Avec :  $\Delta G^0 = -702 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta H^0 = -726 \text{ kJ/mol}$  de méthanol.



La **f.é.m.** à l'équilibre thermodynamique de la pile, dans les conditions standards, est alors:

$$E_{\text{eq}}^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{702 \cdot 10^3}{6 \cdot 96500} = E_c^+ - E_a^- = 1.21\text{V}$$

Le rendement réversible théorique est à 25°C:

$$\varepsilon_r^{\text{pile}} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{702}{726} = 96.7\%$$

Dans l'état actuel de la technologie, les potentiels d'électrode, pour une densité de courant  $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ , sont respectivement, pour l'anode et la cathode :

$$E_a^-(j) = 0.4\text{V/ESH}$$

$$E_c^+(j) = 0.9V/ESH$$

Si bien que :  $E(j) = 0.5 V$

Et le rendement en potentiel est:

$$\varepsilon_E = \frac{0.5}{1.21} = 41.2\%$$

Soit au total:

$$\varepsilon^{pile} = 0.967 \cdot 0.412 = 40\%$$

À condition que le rendement faradique  $\varepsilon_F$  soit égal à 100%, c'est-à-dire que la réaction de combustion du méthanol en  $CO_2$  soit totale.

Par ailleurs, les catalyseurs utilisés pour les deux réactions contiennent des quantités encore trop importantes de platine ( $> 2 \text{ mg/cm}^2$ ), ce qui conduit à une puissance trop faible par masse de platine (de l'ordre de  $50 \text{ W/g Pt}$  pour une densité de puissance de  $100 \text{ mW/cm}^2$ ). 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 :  $300 \text{ mA/cm}^2$  à  $75 \text{ C}$  et  $0,5 \text{ V}$  avec un alliage ternaire Pt/Ru/Sn, contenant  $2,8 \text{ mg Pt par cm}^2$ ; courants limites de  $1 \text{ A/cm}^2$  avec une nouvelle membrane protonique et une alimentation en méthanol à partir de la phase gazeuse.

Un problème supplémentaire des piles à méthanol à combustion directe résulte du passage du méthanol à travers la membrane électrolyte polymère solide. Cela conduit à un potentiel mixte à la cathode (qui contient généralement du platine) par suite de l'existence simultanée de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation du méthanol.

### B. Situation actuelle et programme

Les récents développements réalisés sur la pile à méthanol à combustion directe ont montré qu'il était possible d'obtenir des performances intéressantes compatibles avec une utilisation dans un véhicule électrique. Les densités de puissance dépassent maintenant la centaine de milliwatts par centimètre carré (c'est-à-dire  $1 \text{ kW/m}^2$ ), ce qui conduit à des surfaces d'électrodes raisonnables.

### Exemple

Une pile de  $10 \text{ kW}$ , soit  $10 \text{ m}^2$ , pourrait être constituée de 100 éléments de  $1000 \text{ cm}^2$  (soit  $30 \times 35 \text{ cm}^2$ ) sur une épaisseur de 60 à 80 cm, et pourrait fournir  $200 \text{ A}$  sous une tension de  $50 \text{ V}$ .

Les quantités de métaux précieux utilisés ont par ailleurs été fortement diminuées comme le montre le tableau III.4.

**Tableau III.4** Évolution des densités de puissance et des charges en platine des piles au méthanol

Année	1960-1970	1982	1984	1987	1992	1994	1994	1996
Société	Esso	Shell	Hitachi	Watanabe	URA350 Poitiers	JPL	Siemens	LANL
(Pays)	(États-Unis)	(Grande-Bretagne)	(Japon)	(Japon)	(France)	États-Unis	(Allemagne)	(États-Unis)
Puissance surfacique (mW/cm <sup>2</sup> )	22	25	24	50	50	150	200	250
Charge en platine (mgPt/cm <sup>2</sup> )	/	10	7,2	1	1	5	8	4,5
Puissance (W/gPt)	/	2,5	3	50	50	30	25	55

Cependant, un certain nombre de problèmes restent encore à résoudre avant une commercialisation possible. Ce sont, principalement:

- Les propriétés électrocatalytiques des métaux nobles utilisés (alliages de platine) qui devront être améliorées, aussi bien par une augmentation des densités de courant, grâce à des recherches sur des catalyseurs multifonctionnels, que par une diminution des quantités utilisées grâce à une meilleure dispersion des catalyseurs;
- Les propriétés électrochimiques de la membrane échangeuse de protons, qui devront être optimisées notamment en ce qui concerne:
  - Leur conductivité ionique: ( $\sigma > 0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , soit une résistance d'électrolyte  $R_e < 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  pour une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ );
  - Leur tenue en température jusqu'à  $150 \text{ C}$ .

De plus, l'un des problèmes importants résulte de la perméabilité de la membrane à la traversée

du méthanol, ce qui dépoliarise la cathode en platine dispersé (baisse de la tension de cellule de l'ordre de 0,1 à 0,2 V) et ce qui diminue le rendement faradique d'utilisation du méthanol. Des recherches sur de nouvelles membranes devront donc être entreprises.

### C. Utilisation des piles DMFC

Ce type de pile reste intéressant, bien qu'il pose encore certains problèmes techniques. On pense surtout à ce type de pile pour les piles miniatures ou micro-piles: rechargeur de téléphone portable, ordinateur, caméscopes; ces piles pourraient remplacer les piles "normales" dans les divers appareils électriques, etc. C'est le cas de sociétés comme Mechanical Technology, Medis qui veulent développer et commercialiser des micro-piles pour des portables ou des agendas électroniques. La société Du Pont qui s'est alliée avec Mechanical Technology travaille aussi avec H Power Corporation sur des piles de 100 à 1000 Watts. Manhattan Scientific Inc. Croit en la percée des DMFC dans ce domaine du portable avec des performances Wh/kg 5 fois supérieures à celles des piles Li-Ion.

Un autre domaine est l'automobile (toujours en tant qu'auxiliaire): Energy Visions Inc.(EVI) a ainsi construit une DMFC d'une puissance de 300W pouvant servir de générateur auxiliaire pour un véhicule militaire. Le but d'EVI est de tenter de s'introduire sur le marché des petits véhicules (voiture de golf, motos) voire des systèmes hybrides. On voit aussi apparaître des piles pour les vélos électriques, etc. Sur le plan stationnaire, les DMFC pourraient aussi avoir quelques applications mais limitées car elles entrent en concurrence directe avec les PEMFC: On peut les voir comme sources de secours pour des villages isolés.

### Exemples d'Applications

#### •Portable

Un modèle commercialisé:

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

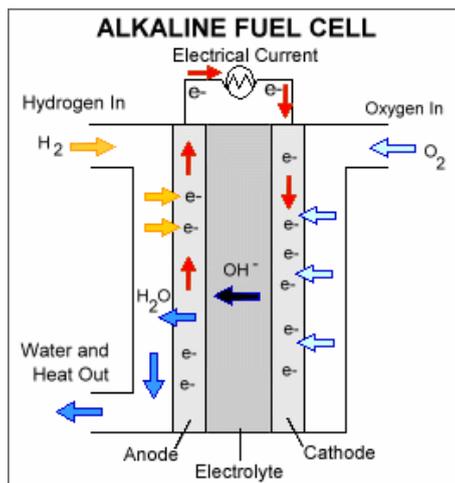
#### •Petites puissances stationnaires ou mobiles

- (SFC A50)50 W/12 V

## III.4.6 Piles alcalines (AFC)

### A. Fonctionnement

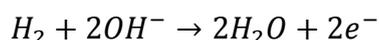
La pile alcaline (*Alkaline Fuel Cell*, AFC) est une pile à combustible hydrogène/oxygène (air) fonctionnant avec un électrolyte alcalin, usuellement de la potasse concentrée (30 à 45 % en masse de KOH) (Voir la figure III.16).



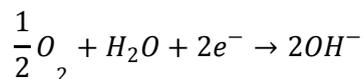
**Fig.III.16** Pile à combustible alcaline AFC

Les réactions aux électrodes mettent alors en jeu les ions hydroxydes:

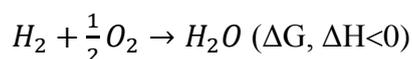
À l'anode:



À la cathode:



Si bien que la réaction globale est toujours la combustion de l'hydrogène avec formation d'eau Avec:  $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta H^0 = -286 \text{ kJ/mol}$  d'hydrogène:

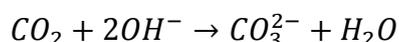


Et la f.é.m. standard (à 25°C) est:

$$E_{eq}^0 = \frac{\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V}$$

La cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode est meilleure qu'en milieu acide, si bien que les caractéristiques courant-tension sont excellentes (tension en circuit ouvert de l'ordre de 1 à 1,1 V, proche de la valeur théorique de 1,23 V, densité de courant maximale de l'ordre de quelques ampères par centimètre carré).

Cependant, un inconvénient majeur des piles à combustible en milieu alcalin est la nécessité absolue de purger les gaz réactifs ( $O_2$  et  $H_2$ ) de toute trace de dioxyde de carbone  $CO_2$ . En effet, ce dernier réagit avec le milieu alcalin pour former des carbonates:



Cela conduit à remplacer un milieu alcalin, bon conducteur ionique, par un milieu carbonate

de conductivité plus faible.

De plus, les carbonates peuvent bloquer les passages de l'électrolyte dans les électrodes poreuses conduisant à une diminution de la surface active, donc de l'intensité du courant, au cours de fonctionnement de longue durée (5 000 à 15 000 h). On peut cependant enlever les traces de dioxyde de carbone dans l'air par passage du gaz dans des colonnes remplies de chaux sodée (ou d'ascarite). On peut aussi les absorber avec des amines, selon un procédé d'absorption-désorption dépendant de la température. Quant aux gaz riches en hydrogène, issus du reformage de combustibles légers (méthanol par exemple) contenant jusqu'à 25 % de CO<sub>2</sub>, leur purification nécessite un réacteur industriel dont le poids et l'encombrement excluent l'utilisation des piles AFC pour le véhicule électrique. En pratique, seul un hydrogène pur, produit par électrolyse de l'eau par exemple, ou issu de l'industrie chlore-soude est acceptable pour une pile alcaline.

Les systèmes de piles à combustible en milieu alcalin utilisent soit un électrolyte immobile (membrane d'amiante imprégnée de KOH), soit un électrolyte avec circulation. Cela permet en particulier de séparer aisément les impuretés et les traces de carbonate dans l'électrolyte, de contrôler la température de la pile en évacuant la chaleur produite et, en fin, d'éliminer facilement l'eau de réaction.

## B. Développement

La première pile AFC d'intérêt industriel (6 kW) fut conçue par Francis Bacon à la fin des années cinquante. Elle comprenait 40 cellules élémentaires (surface d'électrodes de l'ordre de 500 cm<sup>2</sup>) avec des anodes en nickel poreux et des cathodes en oxyde de nickel poreux dopé au lithium, alimentées en hydrogène et en oxygène purs et avec une circulation d'électrolyte (KOH à 30 % en masse). Elle fonctionnait dans des conditions relativement sévères (200 °C, pression jusqu'à 50 bar) avec une pression de gaz différentielle pour maintenir la zone de triple contact. Le refroidissement de la pile et l'évacuation de l'eau produite étaient assurés par une circulation de l'hydrogène à travers toutes les cellules de la pile.

Mais ce n'est qu'avec les programmes spatiaux de la NASA (Apollo, navettes spatiales...) que les piles alcalines se développèrent vraiment en utilisant les concepts de piles de Bacon.

Les premiers travaux de Pratt et Whitney (UTC) conduisirent à la réalisation de 92 alimentations PL3A-2, constituées chacune de 31 cellules élémentaires (électrodes de nickel à double porosité, dopées au platine, électrolyte KOH à 85 % avec circulation) placées à l'intérieur d'un container rempli d'azote. Les conditions opératoires (200 à 230 °C, pression de 3,3 bar, séparation de l'eau produite par circulation de l'hydrogène) permirent d'obtenir 1,5 à 2,3 kW pour une masse de 109 kg pendant 10 000 h de fonctionnement. Ces piles ont été utilisées lors des 9 missions lunaires, de 3 missions Skylab et de missions Apollo-Soyouz.

Pour la navette spatiale, UTC développa, à partir de 1974, des générateurs de 12 kW (27,5 V sous

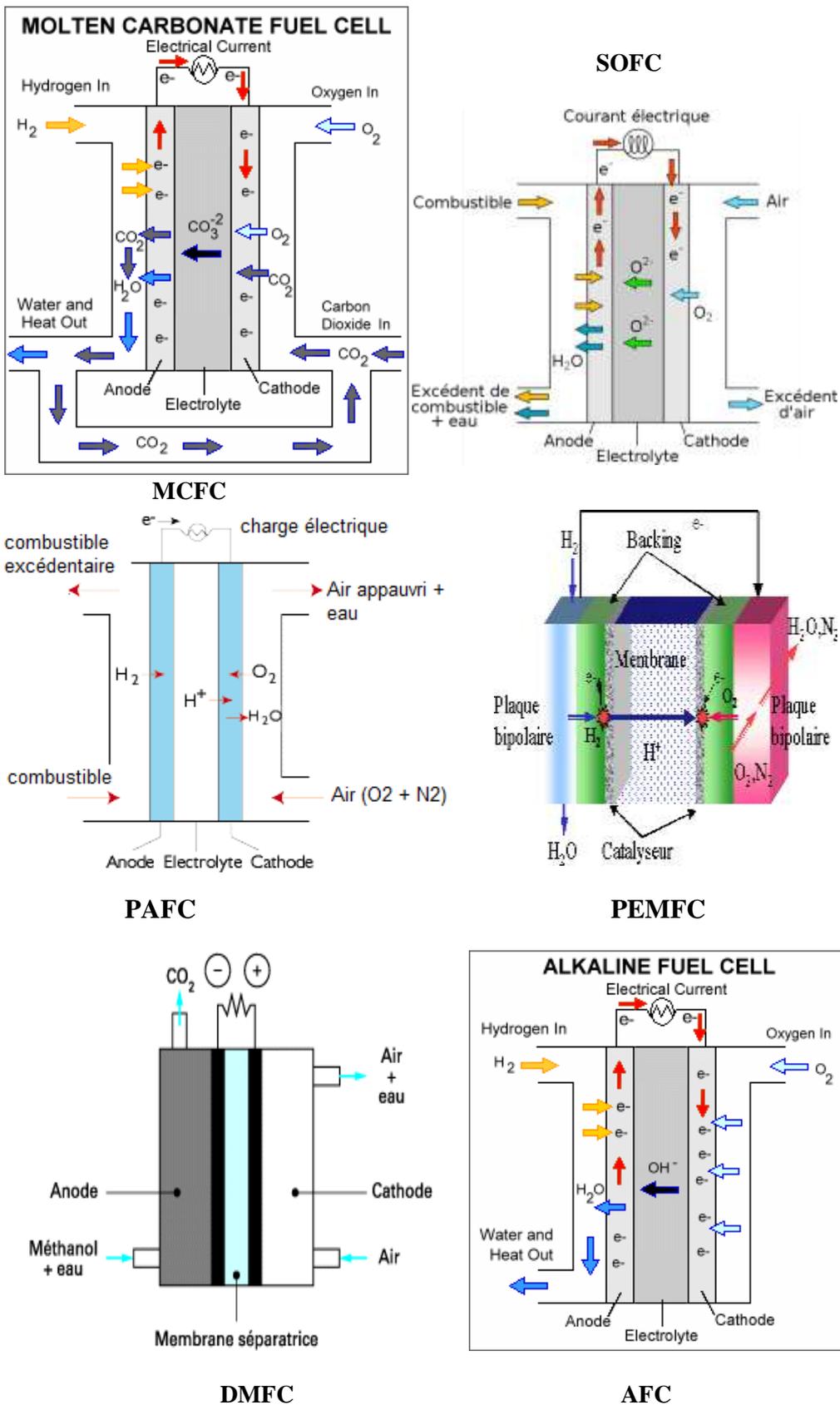
436 A) de masse totale 91 kg, constitués de 32 cellules élémentaires ( $465 \text{ cm}^2$  de surface active) séparées par des plaques bipolaires (feuille de magnésium argentée). L'électrolyte (35 à 45 % KOH) est immobilisé dans des matrices d'amiante, l'anode est constituée de carbone lié par du PTFE avec  $10 \text{ mg/cm}^2$  d'un alliage catalytique (80/20% massique de platine/palladium) et la cathode d'une grille de nickel dorée recouverte de  $20 \text{ mg/cm}^2$  d'un alliage or/platine (90/10% massique). La pile fonctionne à une température de  $92 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de 4 à 4,4 bar. Les performances obtenues ( $0,86 \text{ V}$  à  $470 \text{ mA/cm}^2$ ) conduisent à  $P=12 \text{ kW}$ , soit une puissance massique de  $275 \text{ W/kg}$ . L'eau produite est éliminée par circulation d'hydrogène à travers un condenseur et un système de séparation centrifuge des gouttes d'eau. La chaleur produite est évacuée par circulation d'un liquide réfrigérant à travers des chambres de refroidissement situées toutes les (2 ou 4) cellules de la pile.

À côté de ces développements importants des piles alcalines sous l'impulsion de la NASA, quelques programmes européens conduisirent à des réalisations intéressantes.

Winsel et al. Développèrent chez Varta (Allemagne) le système Eloflux, dans lequel l'électrolyte passe perpendiculairement à travers un ensemble poreux constitué de diaphragmes séparant une anode centrale de deux cathodes latérales. Les gaz (hydrogène et oxygène) arrivent sous pression aux électrodes de nickel à double squelette (DSK). La circulation de l'électrolyte est assurée par une pompe.

Par ailleurs, en Belgique, ELENCO, un consortium belgo-hollandais (Énergie atomique belge AEC et les mines de l'État hollandais - DSM) fabriqua des piles alcalines pour alimenter des véhicules électriques (puissance de  $15$  à  $50 \text{ kW}$ ). La technologie ELENCO a été reprise par la société ZEVCO qui développe la pile pour un taxi électrique. Les cellules élémentaires contiennent des électrodes à diffusion de gaz : film de  $0,4 \text{ mm}$  de mélange PTFE/ poudre de carbone pressé sur une grille de nickel (collecteur de courant) et recouverte d'une couche poreuse hydrophobe (PTFE) du côté gaz. Les conditions de fonctionnement sont  $100 \text{ mA/cm}^2$  à  $0,7 \text{ V}$  et  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  avec  $0,15 \text{ mg/cm}^2$  de Pt sous faible pression d'oxygène ou d'air.

La figure III.17 représente un schéma détaillé des différents types de pile à combustible.



**Fig.III.17** Schéma des différents types de piles à combustible (MCFC, SOFC, PAFC, PEMFC, DMFC, AFC)

### III.5 Systèmes à énergies renouvelables utilisant les piles à combustibles

Les systèmes à énergies renouvelables utilisant les piles à combustible représentent une solution innovante et durable pour répondre aux besoins énergétiques tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre. Ces systèmes combinent les avantages des énergies renouvelables et des piles à combustible, créant des installations efficaces et respectueuses de l'environnement.

Les systèmes à énergies renouvelables utilisant des piles à combustible fonctionnent généralement en intégrant des sources d'énergie renouvelable telles que l'énergie solaire, éolienne ou hydraulique avec des piles à combustible pour stocker et convertir l'énergie. Ces systèmes sont configurés comme suit:

- **Production d'hydrogène:**

Électrolyse de l'Eau : L'électricité générée par des sources d'énergie renouvelable (panneaux solaires, éoliennes, etc.) est utilisée pour électrolyser l'eau, produisant ainsi de l'hydrogène et de l'oxygène.

Réforme de Biomasse : Certaines installations utilisent la biomasse pour produire de l'hydrogène par un processus de réforme.

- **Stockage de l'hydrogène:**

L'hydrogène produit est stocké dans des réservoirs spécifiques, prêts à être utilisé par les piles à combustible.

- **Conversion de l'hydrogène en Électricité:**

Les piles à combustible utilisent l'hydrogène stocké et l'oxygène de l'air pour produire de l'électricité, de la chaleur et de l'eau. Le processus est silencieux et n'émet que de la vapeur d'eau comme sous-produit.

#### A. Applications des Systèmes à Énergies Renouvelables avec Piles à combustible

- **Résidentiel:**

- **Chauffage et électricité** : Ces systèmes peuvent fournir chauffage et électricité pour des habitations individuelles ou des complexes résidentiels. La chaleur résiduelle peut être utilisée pour le chauffage de l'eau et des locaux.

- **Autonomie Énergétique** : Ils permettent aux maisons de devenir autonomes Industriel et commercial:

- **Alimentation de secours** : Utilisés comme source d'alimentation de secours pour les entreprises et les industries, garantissant un approvisionnement en énergie fiable en cas de coupure de courant.

- **Réduction des coûts énergétiques** : Les entreprises peuvent réduire leurs coûts énergétiques et leur empreinte carbone en utilisant des énergies renouvelables combinées à des piles à combustible.

- **Transport:**

- **Véhicules à hydrogène :** Les voitures, bus et camions équipés de piles à combustible offrent une alternative propre aux véhicules à combustion interne, avec des émissions uniquement de vapeur d'eau.

- **Infrastructure de recharge :** Des stations de recharge à hydrogène utilisant des énergies renouvelables peuvent être déployées pour alimenter ces véhicules.

- **Applications hors réseau:**

- **Zones isolées :** Fournir de l'électricité et du chauffage dans des régions éloignées sans accès au réseau électrique.

- **Stations de recherche :** Alimenter les stations de recherche en environnement extrême, telles que les bases polaires.

### **B. Avantages des systèmes à énergies renouvelables avec piles à combustible**

- **Émissions Réduites:** Production d'électricité propre avec des émissions limitées à de la vapeur d'eau.

- **Efficacité énergétique:** Haute efficacité énergétique, surtout avec la cogénération.

- **Fiabilité:** Alimentation continue et fiable, idéale pour des applications critiques.

- **Flexibilité:** Large gamme d'applications, des petites installations résidentielles aux grandes installations industrielles.

- **Durabilité :** Utilisation de sources d'énergie renouvelable et abondante, réduisant la dépendance aux combustibles fossiles.

- En énergie, réduisant la dépendance aux réseaux électriques conventionnels.

## **III.6 Application des piles à combustible dans le domaine de l'automobile: un souffle d'air frais pour la mobilité**

Les PAC s'imposent comme une technologie révolutionnaire dans le secteur automobile, promettant une alternative propre et performante aux moteurs à combustion interne traditionnels. Embarquez dans un voyage pour découvrir le fonctionnement, les avantages, les défis et l'avenir prometteur des véhicules à hydrogène.

### **A. Principe de fonctionnement**

Les véhicules à pile à combustible, souvent appelés véhicules à hydrogène, tirent leur énergie d'une réaction électrochimique fascinante. Décryptons ensemble les étapes clés de ce processus:

- **Précieux carburant: l'hydrogène**

L'hydrogène, stocké sous haute pression dans des réservoirs sécurisés, alimente la pile à combustible. Ce gaz léger et combustible joue un rôle crucial dans la production d'électricité.

- **Magie de la pile à combustible**

Au cœur du système réside la pile à combustible, où l'hydrogène rencontre l'oxygène de l'air. Grâce à un catalyseur, ces deux éléments se combinent sans combustion, libérant des électrons qui circulent dans un circuit, produisant ainsi un courant électrique propre et efficace.

- **Moteur électrique**

L'électricité générée alimente le moteur électrique du véhicule, entraînant les roues et assurant la propulsion. Cette technologie silencieuse et efficace offre une expérience de conduite douce et agréable.

## **B. A tous indéniables des véhicules à pile à combustible**

- **Empreinte carbone réduite: vers un air pur**

Contrairement aux moteurs à combustion qui polluent l'air, les véhicules à hydrogène ne rejettent que de la vapeur d'eau, contribuant ainsi à un environnement plus sain et à la lutte contre le changement climatique.

- **Efficacité énergétique :**

Les piles à combustible convertissent un plus grand pourcentage de l'énergie de l'hydrogène en électricité utilisable que les moteurs à combustion interne, offrant une meilleure autonomie et une réduction de la consommation de carburant.

- **Ravitaillement rapide**

Le temps de recharge des réservoirs d'hydrogène est remarquablement court, se situant entre 3 et 5 minutes, surpassant largement les délais de recharge des véhicules électriques à batterie (VEB).

- **Silence et confort**

Le fonctionnement silencieux des moteurs électriques des véhicules à hydrogène offre un confort de conduite accru, réduisant considérablement le bruit et les vibrations par rapport aux moteurs à combustion.

## **C. Défis à relever pour une adoption à grande échelle**

- **Déploiement de l'infrastructure de recharge: un maillage indispensable**

L'un des principaux défis réside dans le manque de stations de ravitaillement en hydrogène. Un développement à grande échelle de cette infrastructure est crucial pour une adoption généralisée des véhicules à hydrogène.

- **Coût de production: un obstacle à franchir**

Le coût élevé des piles à combustible, notamment dû aux matériaux coûteux comme le platine constitue un frein à leur accessibilité. Des efforts intenses sont déployés pour réduire ces coûts par l'innovation technologique et les économies d'échelle.

- **Durabilité et fiabilité: des piliers clés**

Améliorer la durée de vie des piles à combustible est essentiel pour les rendre compétitives face aux moteurs traditionnels et aux batteries des VEB. La recherche se concentre sur le développement de matériaux plus durables et fiables.

### C. Exemples de véhicules à pile à combustible: des pionniers sur la route

- **Toyota Mirai: une berline futuriste**

La Toyota Mirai est l'un des premiers véhicules à pile à combustible commercialisés à grande échelle. Avec une autonomie d'environ 500 kilomètres et un ravitaillement en moins de cinq minutes, elle incarne le potentiel de cette technologie.

- **Hyundai Nexa: un SUV aux performances remarquables**

Le Hyundai Nexa combine une autonomie de près de 600 kilomètres avec des technologies de pointe en matière de sécurité et de connectivité, faisant de lui un choix séduisant pour les adeptes de l'innovation.

- **Honda Clarity Fuel Cell**

La Honda Clarity Fuel Cell offre une autonomie d'environ 550 kilomètres, un design spacieux et une expérience de conduite silencieuse, soulignant le raffinement de cette technologie.

## III.7. Conclusion

Ce troisième chapitre est consacré à la pile à combustible, a permis d'explorer en profondeur une technologie clé pour l'avenir énergétique. Nous avons commencé par un survol historique, démontrant l'évolution de cette technologie depuis ses débuts jusqu'à son rôle actuel. En examinant le principe de fonctionnement des piles à combustible, nous avons vu comment une réaction chimique entre un combustible et un oxydant peut produire de l'électricité de manière continue et propre.

Les différentes applications de la pile à combustible, qu'elles soient dans les transports, les systèmes stationnaires ou les dispositifs portables, témoignent de sa polyvalence et de son potentiel pour divers secteurs. Nous avons également étudié les différents types de piles à combustible, chacun ayant ses propres avantages, inconvénients et domaines d'application spécifiques.

En intégrant les systèmes à énergies renouvelables, la pile à combustible renforce son rôle dans la transition vers une énergie plus durable et moins polluante. Les exemples concrets d'applications de la pile à combustible, tels que les véhicules à hydrogène et les générateurs d'énergie, illustrent bien son impact potentiel sur l'environnement et l'économie.

Ainsi, la pile à combustible, bien qu'encore en développement dans certains aspects, s'affirme comme une solution prometteuse pour répondre aux défis énergétiques du futur. Sa capacité à offrir une

source d'énergie propre, efficace et flexible en fait un élément crucial de l'arsenal technologique nécessaire pour bâtir un avenir durable.

### Références bibliographiques

- [1] G.O. Cimuca, Système inertiel de stockage d'énergie associé à des générateurs éoliens, thèse de doctorat en génie électrique, université de Lille, 2005.
- [2] H.Ben Ahmed, B.Multon, Stockage inertiel électromécanique, Revue 3 El n° 48, pp. 18-29, 2007.
- [3] BROLIS, Bruno. (Page consultée le 14 mai 2002). Les centrales hydrauliques, [En ligne]. Adresse URL: <http://id-net.fr/-brolis/sp/chemin/hydro.html>.
- [4] EDF. (Page consultée le 23 avril 2002). Barrage hydraulique, [En ligne]. Adresse URL: <http://www.edf.fr/hm/en/découvertes/voyage/barrage/d11d/-barrage-environnement-d.htm>
- [5] FRIEDE, Klaus Wolfgang. Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM. Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2003.
- [6] ANTONI, Laurent, POIROT-CROUVEZIER, Jean-Philippe, FRANCIS, R. O. Y., et al. Pile à combustible GENEPAC. 2007.
- [7] HANKACHE, Walid. Gestion optimisée de l'énergie électrique d'un groupe électrogène hybride à pile à combustible. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2008.
- [8] RALLIÈRES, Olivier. Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2011.
- [9] LAMY, C. et LÉGER, J.-M. Les piles à combustible: application au véhicule électrique. Le Journal de Physique IV, vol. 4, no C1, p. C1-253-C1-281, 1994.
- [10] FAUVARQUE, Jean-François. Les piles à combustible et leurs applications. In : Annales De Chimie Science Des Matériaux. No longer published by Elsevier, p. 1-8, 2001.
- [11] PRIGENT, Michel. Les Piles à combustible: état du développement et des recherches en cours. 1997.
- [12] REGUILLET, Vincent. Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative. 2013. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.
- [13] CANDUSSO, Denis, GLISES, Raynal, HISSEL, Daniel, et al. Piles à combustible PEMFC et SOFC- Description et gestion du système. 2007.