

V. Stockage, pile à combustibles et hydrogène

V.1 Stockage de l'énergie

V.1.1 Définition

Le stockage de l'énergie consiste à préserver une quantité d'énergie pour une utilisation ultérieure. Par extension, l'expression désigne également le stockage de matière contenant l'énergie.

V.1.2 Les différentes technologies de stockage de l'énergie

Les technologies de stockage massif de l'énergie se déclinent selon quatre catégories :

- **mécanique** (potentielle ou cinétique) : stockage gravitaire par pompage (STEP), stockage par air comprimé (CAES), volants d'inertie ;
- **électrochimique et électrostatique** : batteries, condensateurs, superconducteurs ;
- **thermique et thermochimique** : chaleur sensible ou chaleur latente, énergie par sorption;
- **chimique** : hydrogène, méthanation, etc.

a. Mode de stockage mécanique

Station de transfert d'énergie par pompage (STEP) :

Ce système, lié à l'énergie hydraulique, fonctionne sur le principe de deux retenues d'eau à des hauteurs différentes et est souvent couplé avec un barrage. Lorsque l'électricité est produite en excès, l'eau du bassin inférieur est pompée via une conduite forcée vers le bassin

supérieur, qui devient un réceptacle d'énergie potentielle. Lorsque le besoin se fait ressentir, une partie du réservoir supérieur, est vidée et par gravité, l'eau passe dans une turbine qui produit l'électricité. C'est un système réversible qui associe pompe et turbine.

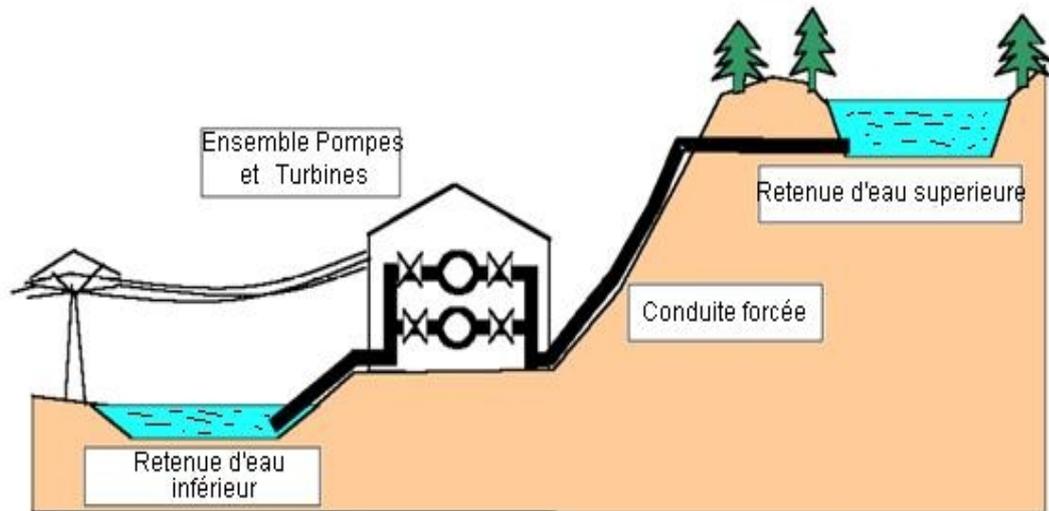


Figure V-1: *Station de transfert d'énergie par pompage.*

Stockage par air comprimé classique

Les installations de stockage d'énergie par air comprimé (Compressed Air Energy Storage - CAES) de grande puissance consistent, en utilisant l'électricité disponible à bas coût en période de faible consommation, à stocker de l'air dans des cavités souterraines (ancienne mine de sel ou caverne de stockage de gaz naturel) grâce à un compresseur. Au moment de la pointe de consommation, cet air comprimé est libéré pour faire tourner des turbines qui produisent ainsi de l'électricité.

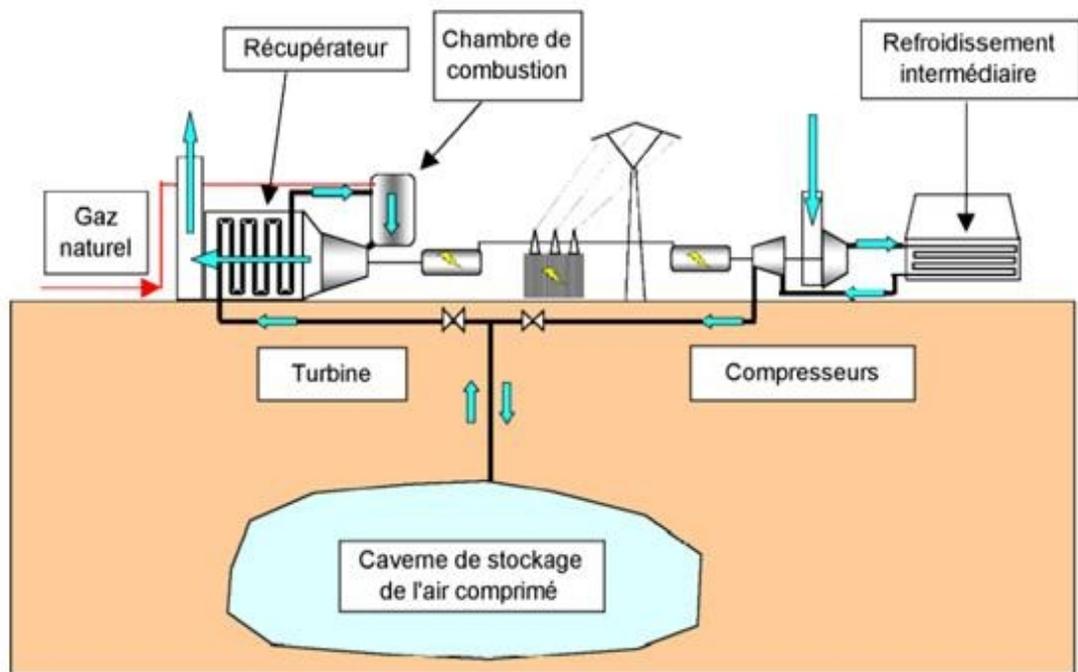


Figure V-2: *Stockage par air comprimé classique.*

b. Mode de stockage électrochimique et électrostatique

Ce mode de stockage, dont le principe repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, concerne principalement les batteries, piles et accumulateurs.

Les batteries utilisées comme réserve massive d'énergie peuvent délivrer une puissance pendant quelques heures ou sur plusieurs jours et résister à un certain nombre de cycles de charge/décharge. Leur utilisation se situe plutôt à l'échelle d'un bâtiment ou d'une petite collectivité où elles permettent d'optimiser la gestion de sources d'énergie renouvelables, solaire ou éolienne (ou autre), notamment pour le lissage de la charge journalière en stationnaire. Quelques batteries au plomb peuvent répondre à ce besoin, de même que des batteries au sodium ou lithium-ion, mais ce sont surtout les batteries à flux qui font l'objet d'études pour le stockage massif à ce jour.

Batteries électrochimiques

Les batteries électrochimiques sont conçues par empilement de disques composés de différents types d'éléments chimiques. Il existe ainsi des batteries plomb-acide, nickel-

cadmium, nickel-hydrure métallique, lithium-ion, lithium-polymère, lithium-air, sodium-soufre, chlorure de sodium (zebra), etc.

	Pb	Ni-Cd	Ni-Mh	Ni-Zn	Zebra	LMP	Li-ion	Li-Po	LiFePo4	Li-air
Wh/kg	40	60	90	80	120	110	150	190	110	1000
Durée de vie (cycles)	500	2000	1500	nc	nc	1800	1000	2000	2000	nc

L'empilement est ensuite relié à un système d'électronique de puissance qui, lors de la décharge, convertit le courant continu des batteries en courant alternatif à la tension, la fréquence et la puissance voulues. Ce système est aussi utilisé dans le sens inverse pour recharger les batteries.

Dans les systèmes de stockage par batteries électrochimiques, les assemblages de batteries sont conçus pour fournir la puissance et la capacité en fonction des usages (par exemple stabilisation des réseaux, alimentation de secours). La capacité de stockage de puissance et d'énergie varie en fonction des technologies. Les principaux avantages des batteries sont leur flexibilité de dimensionnement et leur réactivité.

Batteries à flux

Ces batteries permettent le stockage des couples électrochimiques (électrolytes à l'état liquide) à l'extérieur de la batterie. Les électrolytes circulent à travers une cellule d'échange d'ions dont les deux compartiments sont séparés par une membrane solide.

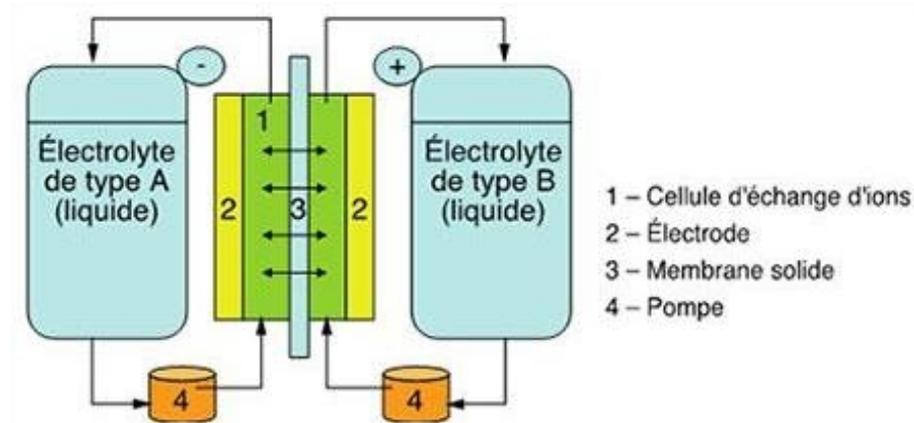


Figure V-3: *Batteries à flux.*

Les électrolytes peuvent également fonctionner comme liquides caloporteurs, facilitant ainsi la régulation de température, alors que les batteries conventionnelles dépendent d'une conduction passive de la chaleur, conduisant à des températures élevées à l'intérieur des cellules. Plusieurs types de batteries à flux sont ou ont été étudiés mais deux seulement sont actuellement opérationnels.

Stockage électromagnétique

Le principe des supercapacités repose sur la création d'une double couche électrochimique par l'accumulation de charges électriques à l'interface entre une solution ionique (électrolyte) et un conducteur électronique (électrode). A la différence des batteries, il n'y a pas de réaction d'oxydo-réduction.

L'interface entre les charges joue le rôle d'un diélectrique. L'électrode contient du charbon actif de surface spécifique très élevée. La combinaison d'une surface conductrice élevée et d'une épaisseur de diélectrique très faible permet d'atteindre des valeurs de capacité extrêmement élevées en comparaison des condensateurs traditionnels. L'électrolyte limite la tension des éléments à quelques volts.

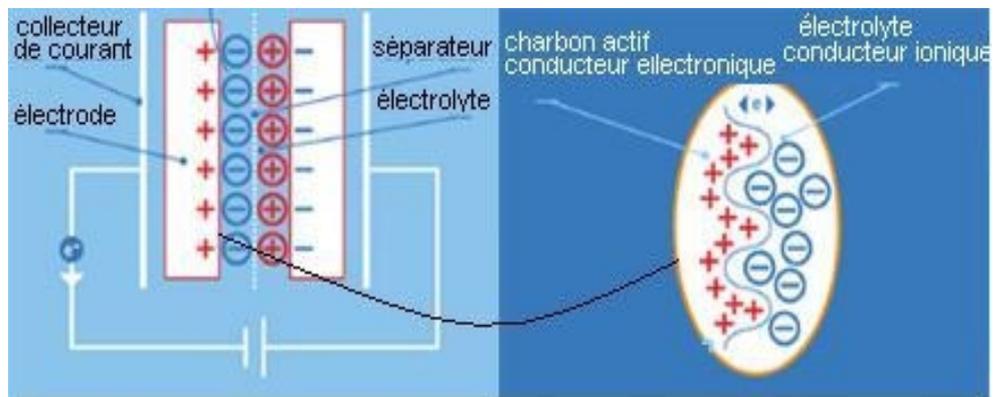


Figure V-4: *Stockage électromagnétique.*

c. Mode de stockage thermique

Le stockage de chaleur concerne principalement le chauffage (ou la climatisation) des bâtiments. Les sources de chaleur proviennent en premier lieu du solaire pour lequel le stockage permettrait de réduire les effets de son intermittence et du décalage entre les périodes les plus productives (le jour/l'été) par rapport aux périodes de plus grandes demandes

(le soir/l'hiver). Il est également possible de stocker la chaleur produite par certaines industries en corollaire de leur activité principale (centrales à gaz ou d'incinération par exemple).

Le stockage de chaleur dans les ballons d'eau chaude sanitaire mobilise aujourd'hui un parc de plusieurs millions d'installations, ce qui représente un appel de puissance de plusieurs gigawatts au maximum. Cet appel de puissance est prédictible et commandable, ce qui permet de décaler cet appel de puissance de manière programmée.

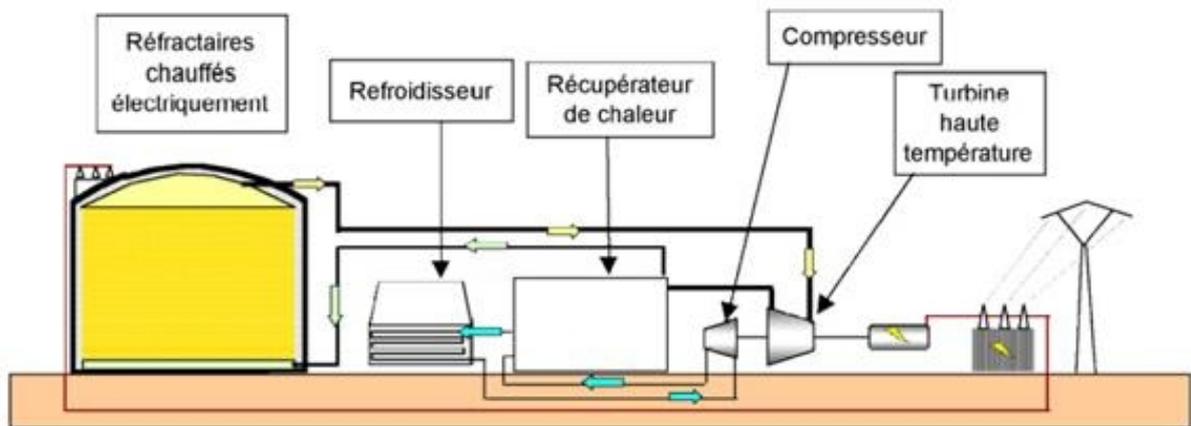


Figure V-5: Stockage thermique.

d. Mode de stockage thermochimique

Par rapport à la voie précédente, les procédés mis en œuvre ici sont plus complexes : séparation des produits au stockage, mise en contact des réactants à la restitution, possibilité de changements de phase lors du cyclage. Les réactions de sorption semblent les plus adaptées à la climatisation des bâtiments et des applications existent.

e. Mode de stockage chimique : l'hydrogène

Au-delà de ses applications comme carburant, l'hydrogène, vecteur énergétique, pourrait constituer une source de chaleur et d'électricité pour les bâtiments ou les lieux difficilement reliés au réseau. En cas de surproduction, l'électricité excédentaire servirait à produire de l'hydrogène qui pourrait être stocké et reconverti en électricité au moment du besoin.

À l'heure actuelle, plusieurs projets portent sur des systèmes de stockage d'hydrogène de grande capacité (réservoirs de stockage tampon ou réservoirs souterrains) entre sources d'énergies intermittentes et réseaux électriques.

V.2 Pile à combustibles et hydrogène

V.2.1 Principe

Dans son principe, une pile à combustible ne diffère des piles électriques que par le mode de stockage du combustible et du comburant, qui ne sont plus emmagasinés dans le générateur, mais proviennent de l'extérieur de la pile.

Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. Par ailleurs, le combustible est fourni en continu à la différence des piles traditionnelles (pile au Zinc). On peut ainsi obtenir du courant de façon continue.

V.2.2 Constitution d'une pile à combustible

Une **cellule élémentaire** est constituée de 3 éléments:

- Deux électrodes,
- Un électrolyte

L'électrolyte est un matériau qui bloque le passage des électrons.

Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. A l'anode, on amène le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol). La cathode est alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène).

En plus des deux électrodes et de l'électrolyte, les piles à combustibles sont constituées de plaques bipolaires accolées aux supports d'anode et de cathode. Ces plaques ont plusieurs rôles primordiaux au fonctionnement de la pile. En effet, elles servent à :

- Canaliser les gaz venant de l'extérieur
- Collecter le courant
- gérer les flux d'eau créé au sein de la pile

Généralement en graphite, ces plaques doivent être conductrices du courant ; mais aussi permettre une diffusion homogène des gaz jusqu'aux électrodes ainsi qu'intervenir dans la gestion de l'eau à évacuer ou à apporter pour le refroidissement de la pile. La structure de ses ensembles est constituée de canaux qui y sont gravés pour permettre le passage des réactifs.

V.2.3 Catégories

Les piles à combustible se différencient d'abord par la nature de leur électrolyte, soit acide conduisant les ions positifs (protons H^+) de l'anode à la cathode, soit basique (anions OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-}) en sens contraire.

a. à électrolytes basiques (ions négatifs migrant de la cathode vers l'anode)

- les AFC à potasse liquide (Alkaline Fuel Cell) utilisent l'ion OH^- libéré par réduction catalytique de cette base sur la cathode ;
- les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) utilisent des carbonates de lithium et de potassium fondus pour faire migrer des ions CO_3^{2-} ;
- les SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell) exploitent un électrolyte solide (zircone dopé aux terres rares) pour produire des ions O^{2-} .

b. à électrolytes acides (ions H^+ migrant de l'anode vers la cathode):

- les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). L'électrolyte est constitué d'une membrane solide polymère fonctionnant à basse température. (20-100°C). Celle-ci transmet sélectivement vers la cathode les ions H^+ formés par oxydation catalytique de l'hydrogène injectée directement sur l'anode ;
- les DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). Au lieu d'hydrogène, ces piles utilisent comme combustible le méthanol (CH_3OH). Injecté directement sur l'anode avec de l'eau son oxydation catalytique produit des ions H^+ et du gaz carbonique. Comme sur les PEMFC, une membrane solide polymère transmet sélectivement les H^+ vers la cathode ;

- les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) utilisent à la place de membranes solides de l'acide phosphorique liquide occlus dans une matrice solide poreuse. Elles peuvent fonctionner jusqu'à 200°C.

Dans le langage courant, les piles à combustible utilisant généralement l'hydrogène ou un combustible hydrogéné à l'anode sont appelées « piles à hydrogène ».

V.2.4 Fonctionnement

Dans le cœur d'une pile à électrolyte basique comme les SOFC, deux réactions électrochimiques se produisent successivement

- **à la cathode** : réduction catalytique de l'oxygène :
 $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
- **à l'anode** : oxydation catalytique de l'hydrogène qui capture les ions O^{2-} qui ont traversé l'électrolyte pour donner de la chaleur et de l'eau :
 $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Q (chaleur)} + 2\text{e}^-$

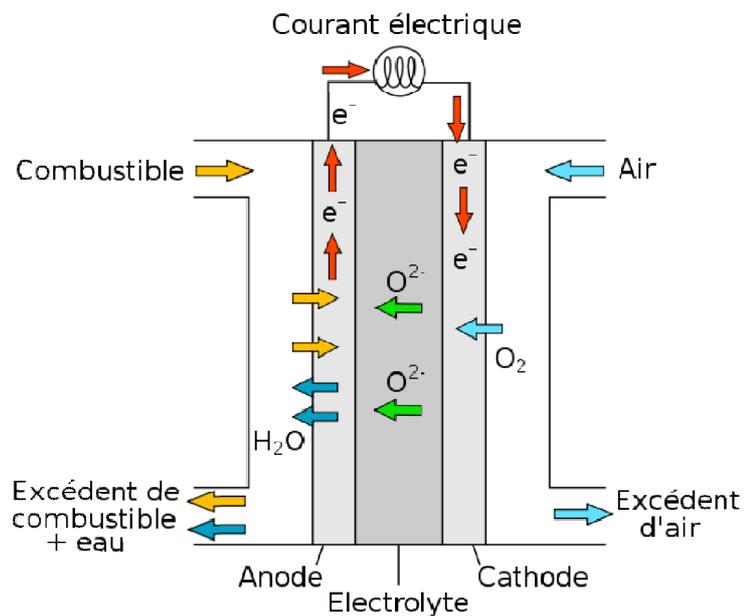


Figure V-6: Pile à électrolyte basique.

Dans le cœur d'une pile à hydrogène du type PEMFC à membrane solide acide, ces réactions deviennent :

- **à l'anode** : oxydation catalytique, en présence de platine, de l'hydrogène qui se dissocie de ses électrons :

$$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$
- **à la cathode** : réduction catalytique, en présence de platine, de l'oxygène qui capture les ions H^+ qui ont traversé la membrane électrolyte et les électrons arrivant du circuit extérieur. La réaction produit de la chaleur et de l'eau :

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Q (chaleur)}$$

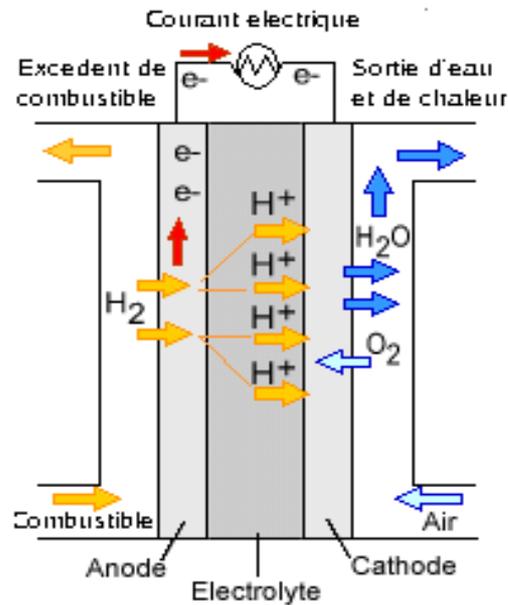


Figure V-7: Pile à hydrogène.

Dans les deux cas, les électrons sont libérés sur l'anode puis, bloqués par l'électrolyte, passent par le circuit extérieur de la pile et fournissent de l'énergie électrique (force électromotrice) avant de se recombiner sur la cathode avec l'oxygène.

Le rôle du catalyseur dans l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de la réduction de l'oxygène à la cathode est essentiel dans le rendement de la pile. On utilise encore aujourd'hui principalement le platine, qui est déposé en couches minces sur la surface des deux électrodes, mais en plus grande quantité sur la cathode, la réaction de réduction y étant plus difficile à catalyser. Or le platine est un métal rare, très coûteux, qui pèse lourdement sur la compétitivité des piles à combustible actuelles. Des nanomatériaux catalytiques sont activement étudiés pour surmonter cet obstacle majeur.