

LES VÉHICULES ROUTIERS FONDÉS SUR LA PILE À COMBUSTIBLE À HYDROGÈNE / PRINCIPES ET ÉLÉMENTS DU SYSTÈME PILE À COMBUSTIBLES (PARTIE 1)

OLIVIER BÉTHOUX, PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS À SORBONNE UNIVERSITÉ, ENSEIGNANT-CHERCHEUR AU LABORATOIRE GEEPS

Résumé : Porté par quelques marchés de niche et une recherche applicative de quelques décennies, les systèmes pile à combustible (PàC) tendent progressivement vers une maturité, au point que de nombreux acteurs se posent la question de l'intérêt et de l'intensité de son déploiement dans le secteur du transport en général. Ces 2 articles visent à éclairer ce débat du point de vue du transport routier. La contribution se focalise essentiellement sur la description du véhicule à PàC afin d'en comprendre les atouts, les limites et les voies actuelles de progrès.

Ce premier article, après une introduction générale, présente le principe de fonctionnement d'une PàC d'un point de vue thermodynamique afin de décrire les promesses de l'association réservoir – PàC et de détailler la notion de rendement tant potentiel que réel. Dans un second temps, il décrit les principaux constituants de la PàC afin d'en faire ressortir les contraintes et comprendre les pistes d'innovation permettant d'atteindre les feuilles de route de la filière automobile (du véhicule léger au poids lourd, en passant par les engins de chantier). Enfin, en s'appuyant sur la description précédente, la troisième partie aborde l'association de la PàC et de ses indispensables auxiliaires qui lui permettent de constituer le système pile

1. Contexte : l'hydrogène au service d'une nouvelle mobilité ?

La mobilité est en profonde mutation sociétale (auto-partage, covoiturage, restrictions sélectives de circulation en centre-ville, etc.) et technologiques (en France, les véhicules rechargeables électriquement ont une part de marché de 2,5% en 2019). Les essences, carburants liquides très denses énergétiquement (pouvoir calorifique massique de l'ordre de $44[MJ.kg^{-1}]$), faciles à transvaser (temps de recharge < 5 minutes) et à stocker (vessies en plastique de forme adaptée à l'habitacle) se sont imposées comme ressource énergétique hégémonique du transport routier jusqu'à créer des problèmes de santé publique particulièrement aigus dans les grands centres urbains. En se fondant sur des preuves scientifiques irréfutables, l'OMS a classé en 2012 les émissions issues des moteurs diesel comme des cancérigènes certains [1, 2]. Cette grande stabilité a permis d'optimiser le moteur à combustion interne, convertisseur de puissance dont le rendement et les densités de puissance massique et volumique n'ont fait que croître en un siècle, permettant, par effet rebond, un accroissement considérable de la masse des véhicules pour maximiser des critères de confort, de sécurité et de statut social.

Cependant, la fiscalité (par exemple, pénalisation financière des constructeurs ne respectant pas un seuil de consommations moyennes normalisées sur les ventes en zone euro) et les normes (Euro6,

Chine6 encore plus sévère et structurante pour le marché mondial compte tenu des volumes impliqués, ...) imposent aux constructeurs automobiles la recherche de solutions viables à grande échelle qui n'émettent pas localement de dioxyde de carbone et de polluants (Oxydes d'azote, particules fines, etc.). Parallèlement, si les réserves mondiales de pétrole sont depuis très longtemps estimées à 50 années de la consommation contemporaine [3], le retour sur investissement énergétique [4] des gisements ne cesse de se détériorer [5, 6] entraînant la recherche d'un autre modèle de mobilité fondé sur les énergies de flux (donc issues du rayonnement solaire à court terme, c'est-à-dire le solaire, la biomasse, l'éolien, l'hydrolien, ...) plutôt que celles de stock (comme l'uranium, le charbon, le pétrole et le méthane).

Sur un périmètre économique et géographique restreint, le vecteur électrique est idéal de par le silence de la machine électrique comme de son rendement élevé (> 90 à 95% sur une grande plage de puissance) et de sa bidirectionnalité en puissance associée à l'excellent rendement charge – décharge des batteries Li-Ion (> 90 à 95%) [7]. Cette bidirectionnalité efficace permet de réduire la consommation globale des trajets en récupérant l'énergie de freinage en cycle urbain (véhicule individuel en trajet pendulaire domicile – travail, bus de proximité, camions de livraison, ...). En revanche, l'utilisation intensive (taxis, auto-partage, livraison) et les longs trajets routiers (transports interurbains) se heurtent à un besoin de stockage élevé et donc à l'augmentation de la masse de la batterie qui

embarque sur ses électrodes les réactifs nécessaires à la future conversion électrochimique. Le premier verrou réside dans l'augmentation de la masse à vide transportée qui se répercute négativement sur le coût de possession, sur la consommation et sur la puissance de la chaîne de traction. En effet, au premier ordre, la consommation d'un véhicule routier est proportionnelle à sa masse : pour un véhicule particulier urbain, elle est estimée entre 100 et 120 [$Wh.km^{-1}.t^{-1}$] et augmente au-delà de 90 [$km.h^{-1}$] [7]. Le second verrou consiste en l'allongement des temps de charge (et donc de la durée d'indisponibilité du véhicule pour un usage intensif) et/ou la nécessité de puissances de recharge très élevées, qui affectent la stabilité du réseau électrique comme le coût de l'infrastructure afférente et par là le coût d'usage de la solution « véhicule électrique à batterie ». Des solutions de recharge sur la route par caténaire (expérimentée sur une portion de 2 x 5 km d'autoroute allemande proche de Francfort) ou par induction (prototype de route de 100 mètres mis en place par Qualcomm et Vedecom à Versailles - Satory) permettent d'envisager une réduction de la capacité embarquée au prix d'une complexification considérable de l'infrastructure et d'une réduction du rendement de charge [8]. Il est donc admis que dans un moyen terme de quelques décennies, ce segment du marché sera difficile à satisfaire avec les technologies actuelles et en développement de véhicules à batterie [9].

Tout en conservant l'intérêt de la traction électrique, l'utilisation d'un système pile à combustible pour réaliser l'essentiel de la conversion électrochimique est un levier pour rompre le cercle vicieux décrit précédemment : autonomie → masse → puissance et consommation. En effet, avec cette solution, le stockage est déporté dans un réservoir optimisé uniquement pour emmagasiner efficacement la plus grande densité (massique et volumique) de réactifs et autoriser un rechargement rapide en fin d'utilisation (~ min). Par ailleurs l'un des réactifs n'est tout simplement pas stocké par un moyen technologique puisque le dioxygène est prélevé, à la demande, dans l'air ambiant. Ainsi, l'augmentation d'autonomie induit une augmentation très contenue de la masse embarquée, ce qui affecte faiblement la puissance de traction. De plus, le réservoir de dihydrogène n'étant pas la partie noble du système, l'accroissement de sa capacité n'a qu'un faible impact sur le coût global de possession. En dernier lieu, le plein d'énergie se fait très rapidement par transfert de matière d'un grand réservoir stationnaire vers le petit réservoir embarqué. C'est un aspect

essentiel pour des utilisations intensives (poids lourds inter cités, taxis, auto partage, etc.). Telle est la promesse de l'intégration du système pile à combustible dans les objets de mobilité.

Si le principe de la pile à combustible est ancien (milieu du XIX^{ème} siècle), ses optimisations technologiques avec une finalité industrielle ont débuté tardivement (seconde moitié du XX^{ème} siècle) sur le marché extrêmement étroit des vols spatiaux habités, donc en dehors de toute contrainte de coût. Au tournant du siècle, certains constructeurs automobiles (GM, Daimler, PSA, Toyota, ...) ont engagé des programmes de recherche pour amener cette brique technologique vers la maturité d'un produit de grande consommation. En 2020, force est de constater que le pari de la maturité technologique est en passe d'être gagné. En effet, la preuve de l'intégration véhicule a été faite dans plusieurs applications. Les constructeurs asiatiques Toyota, Hyundai et Honda fabriquent et commercialisent depuis quelques années des véhicules à pile à combustible de pré-série. Le marché est pour l'heure subventionné (comme d'ailleurs l'ensemble du marché du véhicule électrique dans le monde) avec un soutien particulièrement prononcé en Chine (depuis 2019, environ 30[k\$] de subvention par voiture hydrogène !). À Paris, la flotte de taxis Hype exploite de manière intensive (plusieurs chauffeurs par véhicule) aujourd'hui (début 2020) 130 et demain près de 600 véhicules de ce type (fin 2020) en s'appuyant sur 4 stations de recharge (Pont de l'Alma, Orly, Roissy et Loges-en-Josas). D'autres expérimentations ont également lieu dans le secteur des poids lourds : à Versailles (ligne 264), deux bus à pile à combustible viennent d'être mis en circulation, tandis que la SNCF vient de commander 15 TER à hydrogène au groupe Alstom qui expérimente déjà ce concept sur l'infrastructure ferrée allemande (depuis 2018 en Basse Saxe sur un tronçon d'une centaine de kilomètres). D'autre part, une autre application se développe sans bruits et sans subventions : le marché des chariots de manutention d'intérieur. Pour des utilisations en 3 x 8 et 7 jours sur 7, il est d'ores et déjà plus intéressant de posséder un unique chariot alimenté à l'hydrogène que d'en avoir le double à batteries pour assurer les rotations utilisation / recharge. En France, citons la plateforme logistique du groupe Carrefour qui exploite à Vendin en Vieil 137 chariots électriques alimentés par pile à combustible. La figure 1 illustre quelques-unes de ces applications pionnières de l'utilisation du dihydrogène pour la mobilité électrique.



a) Engin de manutention (ici plateforme logistique du groupe Carrefour)



b) Flotte de taxi (ici Hype, 1^{ère} flotte de taxi hydrogène mondiale)



c) Bus hydrogène (ici les premiers bus à hydrogène circulant dans les Yvelines)

Figure 1 : utilisation du dihydrogène dans les véhicules :
a) Chariot élévateur, b) Flotte de taxis (Hype), c) Bus hydrogène

2. La pile à combustible pour l'application traction

Après avoir évoqué les éléments importants du cahier des charges des applications automobiles, ce paragraphe vise à aborder la pile à combustible d'un point de vue systémique afin d'en dégager les grands contours. Cette première approche permet de définir la notion de rendement et d'éclairer les écarts entre le rendement thermodynamique théorique et le rendement effectivement obtenu.

2.1. Cahier des charges

La pile à combustible intégrée dans un véhicule doit pouvoir fonctionner dans un environnement très exigeant : vibrations, plage de température élevée (typiquement de $-20[^\circ\text{C}]$ à $+45[^\circ\text{C}]$), temps de démarrage rapide avec possibilité de fournir la moitié de la puissance nominale au-delà des 30 premières secondes, puissance de traction fortement variable, nombreux cycles de marche-arrêt et durée de vie supérieure à $5000[h]$. Par ailleurs, comme tout système embarqué, les densités massique et volumique sont scrutées de près. A tous ces critères techniques s'ajoutent les coûts de possession et d'utilisation qui sont particulièrement contraignants, notamment sur le marché du véhicule particulier. On voit donc que pour cette utilisation intermittente, le technologue est amené à adopter un compromis. Pour d'une part obtenir des démarrages rapides et peu énergivores et d'autre part

éviter des efforts mécaniques fatiguant les structures multi-matériaux lors des phases de marche/arrêt, on privilégie des systèmes fonctionnant à une température proche de la température ambiante. D'un autre point de vue, l'évacuation des calories issues des pertes est généralement un poste important en termes de masse et de volume. Aussi, pour favoriser les échanges thermiques avec l'ambiant mais aussi stimuler les réactions chimiques sans procédé catalytique coûteux (loi d'Arrhenius), on recherche des températures élevées au sein du réacteur.

Afin de comprendre le dispositif technologique mis en œuvre pour répondre au mieux à ce cahier des charges, nous allons, dans un premier temps, nous intéresser aux principes régissant le convertisseur de puissance, organe central du système pile à combustible.

2.2. Principe de fonctionnement et implications

A l'instar des batteries, la pile à combustible est le siège de deux demi-réactions d'oxydo-réduction (figure 2), nécessitant que les réactifs ne soient pas mis en contact direct mais isolés par un électrolyte qui a la double fonction de séparer les réactifs et de permettre le passage ionique nécessaire au couplage des deux réactions électrochimiques. Le dispositif électrique alimenté assure quant à lui le pont électronique et permet ainsi de récupérer l'énergie utile sous forme de travail des forces électriques W_{elec} [10].

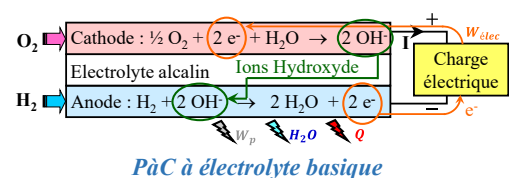
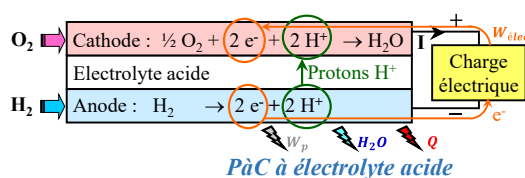


Figure 2 : Pile à combustible, siège de réactions d'oxydo-réduction

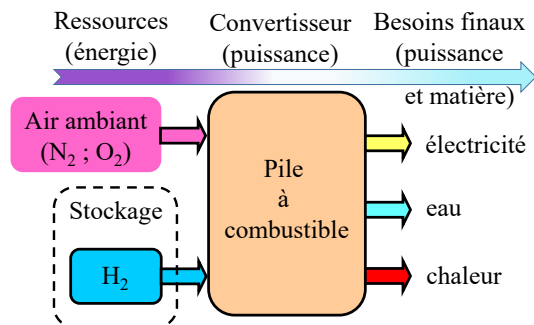


Figure 3 : Principe fonctionnel d'un système pile à combustible

En revanche, le système pile à combustible (figure 3) s'oppose aux batteries en ce sens que, si les réactifs (H_2 et O_2 dans l'application automobile) sont bien consommés aux électrodes, ceux-ci sont amenés en temps réel et à la demande à partir de réservoirs. Structurellement sont donc dissociées les fonctions de conversion (puissance) et de stockage (énergie). On voit par-là qu'une promesse de cette technologie est de découpler l'optimisation du réacteur, de celle des stockeurs d'énergie potentielle que sont les réservoirs de dihydrogène voire de dioxygène. Si, pour les groupes auxiliaires de puissance des vols spatiaux habités ou des sous-marins, ces deux réservoirs sont obligatoires, les applications terrestres permettent de supprimer le réservoir de dioxygène en prélevant ce dernier dans l'air au fur et à mesure de sa consommation par la pile : c'est là un second facteur d'optimisation qui d'ailleurs devient un des espoirs d'amélioration de la densité énergétique des batteries Lithium au travers des futurs développements des batteries Li-air [11]. Dans ce cadre, le dihydrogène paraît un candidat solide car son pouvoir calorifique inférieur (PCI) est d'environ $120[MJ.kg^{-1}]$ tandis que le PCI du carburant pour diesel lui est 2,7 fois inférieur avec une valeur légèrement inférieure à $45[MJ.kg^{-1}]$.

Dans le cas du transport, et pour des vitesses de croisière raisonnables, la puissance nécessaire est déterminée par la masse du véhicule qui gouverne les phases d'accélération ainsi que le passage des rampes ascendantes. L'autonomie, quant à elle, est uniquement corrélée à la taille du réservoir ainsi qu'à sa rapidité de recharge. Pour les véhicules à batterie, les réactifs doivent être stockés au sein des électrodes de l'accumulateur afin d'assurer l'autonomie désirée : pour garantir des besoins ponctuels de grande autonomie, l'usager doit alors accepter un surcoût et un surpoids importants en achetant un véhicule à batterie de grande capacité. Inversement, le coût principal du véhicule pile à combustible est lié à son convertisseur (puissance) et l'augmentation du stockage (énergie) affecte peu masse et coût, d'autant plus que sa recharge par transfert de matière étant très rapide, une autonomie de $500[km]$ à $600[km]$ est amplement suffisante. Le constructeur japonais Toyota qui consacre d'importants efforts au développement de la mobilité hydrogène en donne l'illustration à la figure 4 au travers du coût global des deux types de véhicules électriques en fonction de l'autonomie prévue.

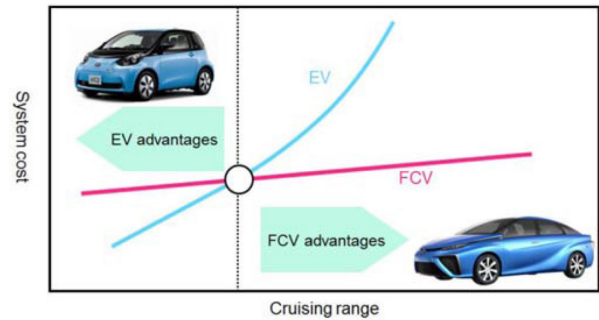


Figure 4 : Comparaison des véhicules à batterie (EV) et à pile à combustible (FCV) selon [12]

La figure 3 donne le principe de la pile à combustible (PàC). Au travers de la notion de tri-générateur (électricité, eau et chaleur), elle rappelle ainsi la première réalisation industrielle de la PàC, celle embarquée dans tous les vols spatiaux habités depuis la capsule Gemini (1965). C'est d'ailleurs, ce qui suscite l'intérêt actuel de l'aéronautique pour intégrer des systèmes pile à combustible comme auxiliaire de puissance (APU) à bord des avions commerciaux.

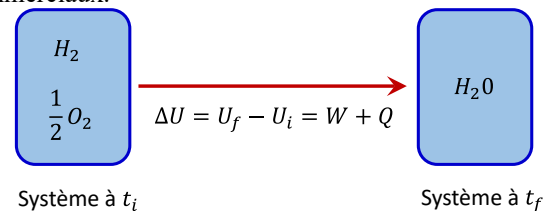


Figure 5 : Système thermodynamique étudié

Selon la première loi de la thermodynamique appliquée au système de la figure 5, la réaction-bilan $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ permet de convertir une énergie interne électrochimique U

- en travail W des forces extérieures au système étudié, dont une partie W_p (liée aux forces de pression) est subie et l'autre partie W_{elec} (correspondant aux forces électriques) est recherchée,
- et en chaleur Q qui doit être dissipée dans l'environnement pour maintenir le réacteur à sa température de référence.

La réaction ayant lieu à pression constante (en général la pression atmosphérique), la notion de variation d'enthalpie ΔH (ou encore pouvoir calorifique PC) intègre cette notion de travail dans la loi de conservation de l'énergie pour une transformation isobare. Du point de vue du système étudié (figure 5), on a donc :

$$\Delta H = (\Delta U - W_p) = W_{elec} + Q$$

La seconde loi de la thermodynamique introduit le concept d'entropie S et institue le principe d'asymétrie entre travail W et chaleur Q . Si la transformation d'énergie directe engendre de la chaleur, cette même transformation contrôlée afin d'obtenir du travail nécessite un échange minimal d'énergie thermique $Q_{rev} = T \cdot \Delta S$ (à iso-température). Celui-ci serait

théoriquement mesurable pour un système à l'équilibre, donc avec une réaction infiniment lente (c'est-à-dire à puissance nulle). Dans la pratique, pour pouvoir fournir une puissance utile P_{elec} non nulle, le système est en déséquilibre et, à cette chaleur réversible minimale, s'ajoute une chaleur irréversible témoin des pertes définitives liées à ce déséquilibre. L'enjeu du technologue est d'en comprendre les sources afin de réduire leurs conséquences sous les contraintes de masse, volume et coût.

Quoiqu'il en soit, l'ingénieur cherchant à ne valoriser que la production électrique W_{elec} connaît sa limite supérieure de rendement : le rendement thermodynamique η_{th} donné par la variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS de la réaction bilan ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$) qui est la même quel que soit le type d'électrolyte :

$$\eta_{P\grave{a}C} = \frac{W_{elec}}{\Delta H} \leq \eta_{th} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

où G est l'énergie libre de Gibbs, variable d'état définie à partir des autres variables d'état thermodynamique par :

$$G = H - T \cdot S$$

Dans les conditions standards ($25[^\circ C]$ et $1[atm]$) et en se rapportant à la consommation d'une mole de dihydrogène, la réaction produit une variation d'enthalpie de $\Delta H^0 = -286 [kJ \cdot mol^{-1}]$ dans le cas de la production exclusive d'eau liquide (donc avec récupération de la chaleur latente du changement de phase eau vapeur - eau liquide (condensation), cf. Pouvoir Calorifique Supérieur : PCS). De plus, cette transformation chimique nécessite, dans les conditions standards, une quantité de chaleur réversible $T^0 \cdot \Delta S^0 = -49 [kJ \cdot mol^{-1}]$. Le travail théorique récupérable W_{elec}^{th} sous forme électrique est $W_{elec}^{th} = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T^0 \cdot \Delta S^0 = -237 [kJ \cdot mol^{-1}]$. Par conséquent, dans ces conditions, le rendement thermodynamique η_{th}^0 est d'environ 83 %. Compte-tenu du signe négatif de ΔS , ce rendement thermodynamique diminue quand la température T du réacteur augmente (ΔG qui est négatif tend vers 0). Du point de vue du seul potentiel, tout paraît donc pousser à la diminution de la température T de fonctionnement. Mais, dans les faits, la loi d'Arrhénius nous indique qu'il est d'autant plus facile de tendre vers ce rendement thermodynamique que la température des réactifs est élevée (et que l'énergie d'activation de la réaction est faible).

Notons que le rendement des moteurs à combustion est estimé en adoptant le PCI (Pouvoir calorifique Inférieur) et non le PCS. Si on exclut la chaleur latente de condensation de l'eau, le rendement théorique standard s'élève à 94,5 % ! Dans les faits, les piles destinées à l'automobile opèrent à de basses températures (80 à 90°C) et le système d'évacuation des calories produites doit envisager le pire cas pour lequel toute la chaleur latente de vaporisation de l'eau est à extraire thermiquement.

Le rendement réel quant à lui se mesure très bien au travers de la différence de potentiel V entre électrodes,

puisque le travail électrique lié à la consommation d'une mole de dihydrogène se calcule par :

$$W_{elec} = -nFV = -\Delta G^0$$

où n est le nombre d'électrons échangés pour une molécule de H_2 consommée et $F = 96\,485 [C \cdot mol^{-1}]$ est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons (nombre de Faraday).

La même réaction-bilan $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ peut recouvrir deux mécanismes très différents. En effet, les réactions d'oxydo-réduction aux électrodes dépendent de la nature de l'électrolyte, c'est-à-dire s'il est acide (prépondérance d'ions hydronium H_3O^+) ou basique (ions hydroxyde OH^- majoritaires). La figure 2 illustre les réactions en jeu dans les deux cas ainsi que les flux ioniques à travers chaque électrolyte. Dans les faits, les piles alcalines dites AFC sont la réalisation industrielle historique embarquée dans les premiers vols spatiaux habités (Gemini, Apollo, navette) : elles utilisent un électrolyte alcalin liquide. Si elles fonctionnent avec un très bon rendement sur une large plage de température ($\theta \in [50^\circ C, 250^\circ C]$) et des catalyseurs moyennement coûteux (à base de Nickel à l'anode et d'argent ou d'or à la cathode), cette pile présente comme inconvénient d'exiger une alimentation en oxygène pur car le dioxyde de carbone est un poison pour son électrolyte (l'hydroxyde de potassium aqueux KOH est précipité par le CO_2). Notons néanmoins que cette technologie représente actuellement la solution la plus mature et la moins chère pour réaliser la production de dihydrogène (et de dioxygène) par électrolyse de l'eau. Dans les années 1980, le développement d'un électrolyte solide fondé sur une membrane polymère acide solide et extrêmement fine (de la centaine à la dizaine de microns) a permis de construire une nouvelle filière de pile basse température : les PàC à membrane échangeuse de protons, dite PEMFC. Malgré des coûts encore rédhibitoires (environ 30 fois supérieurs à la cible de 15€/m²), des difficultés de recyclage de ces polymères, et la nécessité de catalyser les réactions acides (basses températures) avec des catalyseurs nobles (platine), les développements actuels se concentrent sur cette filière PEMFC. Les raisons principales sont la compacité du convertisseur de puissance lui-même, sa bonne tenue mécanique à un environnement difficile comme les vibrations, et un système complet plus simple que l'AFC.

Pour les deux types de réacteurs (alcalin ou acide), le coefficient $n = 2$ car, par molécule de dihydrogène consommée, deux électrons sont libérés à l'anode et absorbés à la cathode. La tension thermodynamique d'équilibre aux conditions standard est donc :

$$V_{th}^{ocv^0} = \frac{-\Delta G^0}{2F} = 1,23 [V]$$

Dans les faits on obtient une valeur plus faible et cela d'autant plus que la densité de courant j aux électrodes augmente. La figure 6 trace la caractéristique J-V. Elle illustre également les écarts à la situation idéalisée de l'équilibre thermodynamique qui sont donc synonymes de phénomènes irréversibles (pertes). Par rapport à la tension thermodynamique, on distingue plusieurs raisons à ces « irréversibilités ».

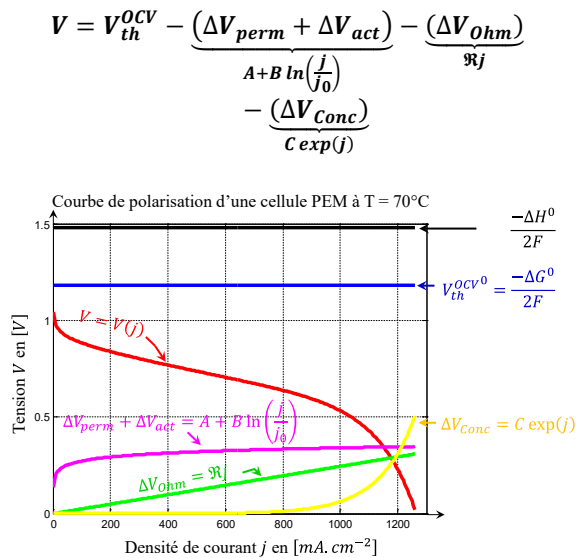


Figure 6 : tension aux bornes d'une pile à combustible, ainsi que les principales chutes de tension

Dans l'ordre d'importance, on trouve :

- En particulier à cause de sa très faible épaisseur, la membrane n'est pas parfaitement imperméable aux réactifs. En particulier, la perméation d'une faible quantité de H_2 à travers la membrane électrolytique altère le potentiel d'équilibre ($j = 0$), ce qui conduit à une tension mesurée V_{th}^{OCV} inférieure à V_{th}^{OCV} . La valeur typique de V_{th}^{OCV} est de l'ordre de 1[V], ce qui constitue une perte ΔV_{perm} significative.
- Surmonter l'énergie d'activation nécessaire à la réaction est responsable de pertes, nommées pertes d'activation. À l'équilibre, les réactions ayant également lieu, ces pertes sont également responsables de l'écart entre V_{th}^{OCV} et V_{th}^{OCV} . En déséquilibre ($j \neq 0$), ce phénomène est décrit par la relation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \times \left\{ \exp\left(\frac{\alpha 2F}{RT}(V - V_{th}^{OCV})\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F}{RT}(V - V_{th}^{OCV})\right) \right\}$$

Dès que la densité de courant j est significative, cette relation peut se simplifier en la relation de Tafel qui indique une chute de tension d'activation obéissant à la densité de courant selon une loi logarithmique. On voit par-là que cette chute est particulièrement significative pour les faibles densités de courant.

$$\Delta V_{act} = V - V_{th}^{OCV} = \frac{RT}{\alpha 2F} \times \ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$$

Notons que les chutes de tension (en magenta sur la figure 7) dues à la fois à la compétition des couples électrochimiques et aux pertes d'activation sont prépondérantes sur toute la plage d'utilisation de la pile en fonctionnement nominal. Cela justifie les efforts portés à la fois sur la catalyse (qui permet de trouver d'autres voies réactionnelles impliquant des énergies d'activation moindres) et sur la membrane qui permet l'isolement des parties cathodiques et anodiques.

- L'épaisseur de la membrane est l'aboutissement d'un compromis puisqu'elle permet le transport des protons H^+ et d'éviter la diffusion des autres espèces. Les chutes de tension liées à la mobilité des ions hydronium H_3O^+ à travers l'électrolyte sont linéaires et augmentent proportionnellement avec l'épaisseur de la membrane. On parle globalement de pertes ohmiques pour faire référence à cet aspect auquel s'ajoute au second ordre les pertes électroniques liées à la mobilité des électrons à travers l'électrode. On caractérise ces pertes par le coefficient macroscopique \Re , s'exprimant en $[\Omega.m^2]$:

$$\Delta V_{ohm} = \Re \times j$$

Ces pertes sont en général moins importantes et deviennent du même ordre de grandeur que les précédentes uniquement lorsqu'on atteint des puissances proches de la puissance nominale de la pile. Toutefois, il est important de maintenir le coefficient \Re à sa valeur nominale \Re^{nom} . Dans le cas des membranes actuelles en polymère fluoré, cela nécessite essentiellement qu'elles soient parfaitement hydratées.

- Les réactifs étant consommés à l'interface entre électrode et électrolyte, il s'installe un gradient de pression partielle entre les amenées de gaz et la surface de l'électrolyte. Le taux de réaction maximal (j_{max}) est donc lié à la quantité de réactif qui peut diffuser à travers l'électrode poreuse. Dans des conditions nominales (pores non-obstrués), cette densité de courant n'est jamais atteinte. Mais quoiqu'il en soit, on assiste à des pertes liées à la migration des réactifs et produits. En première approximation, on constate une chute de tension ΔV_{conc} suivant une loi exponentielle (souvent reliée à la loi de Nernst indiquant la baisse de l'énergie libre de Gibbs en fonction des concentrations de réactifs et de produits, mais en réalité plus importante puisque la loi de Nernst ne décrit que les baisses réversibles de potentiel).

$$\Delta V_{conc} = C \times \exp(j)$$

Lorsque la densité de courant j s'approche de j_{max} , la chute de tension devient très significative (courbe jaune sur la figure 7). On voit donc l'importance de préserver une valeur j_{max} élevée, ce qui concrètement signifie d'éviter le bouchage des pores de l'électrode, en particulier par l'eau produite qui doit essentiellement s'évacuer sous forme de vapeur d'eau. Compte-tenu de la nécessité de maintenir la membrane à un niveau très hydraté, ce point d'équilibre est délicat à assurer et maintenir.

Pour donner des ordres de grandeurs des réalités constatées sur le terrain et observées en 2020, la puissance nominale est définie pour une tension de cellule de $V^{nom} = 0,7[V]$, correspondant dans le secteur automobile à un compromis proche de $j^{nom} \cong 1,0[A.cm^{-2}]$. En adoptant le PCI (à l'instar des moteurs à combustion) qui correspond, pour le dihydrogène, à une tension de $1,25[V]$, le rendement de

la PàC seule est de $\eta_{PàC} = \frac{0,7}{1,25} = 56\%$. Rappelons que le point de vue du PCI est spécieux, en particulier puisqu'il faut évacuer, au moins en partie, la chaleur latente de condensation.

Pour produire une puissance de $1[kW]$ dans ces conditions, la charge électrique doit donc prélever un courant de $\frac{10^3}{0,7} = 1,43[kA]$, ce qui nécessite de consommer un débit massique de dihydrogène de $\dot{m}_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{2F} (1,43 \times 10^3) = 14,8 [mg.s^{-1}]$. Cela signifie qu'il faut $53,4 [g/kWh]$ de H_2 dans ces conditions opératoires. Parallèlement, à la cathode, le débit d'air est piloté par la demande en dioxygène. La proportion d' O_2 dans l'air étant $\chi_{O_2} \cong 0,21$, le débit massique d'air est de $\dot{m}_{air} = \frac{1}{\chi_{O_2}} \frac{M_{air}}{4F} (1,43 \times 10^3) = 511 [mg.s^{-1}]$, ce qui correspond à un débit minimum d'air de $\dot{vol}_{air} = 0,43 [L.s^{-1}]$. Dans les faits, pour garantir un bon approvisionnement de dioxygène à la cathode, le débit réellement fourni est quasiment doublé (donc proche d'un litre par seconde).

3. Constituants de la PàC

Une cellule fournit une tension extrêmement faible ($\leq 1,0[V]$). Par conséquent, l'obtention d'une tension compatible avec l'application nécessite d'empiler les cellules élémentaires pour réaliser une association électrique série (figure 7). La cellule constitue donc la brique élémentaire de la PàC. Comme schématisé sur la figure 8, elle est constituée de deux plaques bipolaires prenant en sandwich une association membrane-électrode (qualifiée par l'acronyme AME en français et MEA pour "Membrane Electrode Assembly" en anglais). Plus précisément et en partant du cœur de la pile, on trouve : la membrane (M pour "Membrane" en anglais), l'électrode avec une couche active (AL pour "Active Layer" en anglais) puis une couche de diffusion (GDL pour "Gas Diffusion Layer" en anglais) et enfin une plaque bipolaire (BP pour "Bipolar Plate" en anglais).

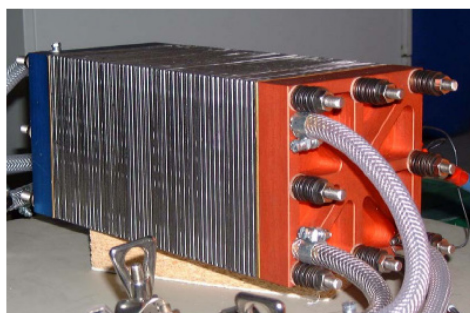


Figure 7 : Empilement de cellules élémentaires (« stack ») produit par le fabricant allemand UBZM (laboratoire GeePs)

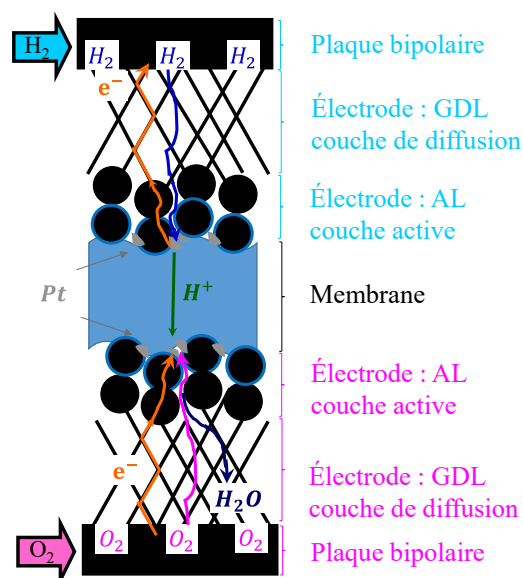


Figure 8 : détail de la cellule : assemblage membrane-électrode (AME)

3.1. La membrane

L'électrolyte solide est constitué d'une fine membrane fluoro-polymère quasi imperméable aux réactifs et laissant passer les protons H^+ associés à une ou plusieurs molécules d'eau. On parle de transport électro-osmotique quantifié par son coefficient électro-osmotique qui est défini par le nombre de molécules d'eau transportées par chaque proton : sa valeur qui dépend de la membrane et de son hydratation est couramment de l'ordre de 2. La résistivité protonique de la membrane est fortement influencée par sa teneur en eau. Lorsque la cellule est neuve, il faut donc procéder à une séquence de rodage qui consiste à la faire fonctionner suivant un protocole précis afin d'obtenir sa bonne humidification pour son utilisation optimale dans le système [13, 14]. La minimisation de la durée de ce processus est un enjeu majeur des grandes séries [15 - 17]. D'un point de vue industriel, le rodage de la PàC peut être vu comme le cycle de charge puis décharge que doivent subir les cellules des batteries Li-ion avant d'être définitivement scellées [11]. Comme lui, ce processus de finition demande du temps et de l'énergie. En revanche, contrairement à la batterie Li-ion, il est intéressant de noter que, suite à un arrêt prolongé (> 1 mois), la cellule peut se trouver asséchée et un cycle de remise en condition s'avère alors nécessaire. D'autre part, le chargement en eau contribue à une augmentation significative de son volume. Son assèchement à l'arrêt et son hydratation en fonctionnement contribuent à créer d'importants cyclages des contraintes mécaniques qui peuvent finir par entraîner des microfissures délétères de la membrane.

Par ailleurs, pour des raisons de tenue mécanique et de conductivité protonique, la membrane doit être maintenue à des températures inférieures à $100[^\circ C]$. La membrane de référence est le Nafion, marque déposée par DuPont ; c'est un dérivé du Téflon possédant des groupes acides sulfoniques SO_3H qui permettent un passage optimal des protons H^+ à $80[^\circ C]$.

Par l'adjonction de différents composants comme des oxydes de silicium (SiO_2), on parvient à étendre cette plage de température. Néanmoins, ce type de polymères contraint les systèmes PàC à fonctionner à une température de l'ordre de $70[^\circ C]$ à $80[^\circ C]$. Cette gamme de température peut entraîner une formation trop importante d'eau liquide à l'intérieur de l'électrode engendrant son bouchage même partiel. C'est la raison pour laquelle, des recherches actives tentent de développer des membranes fonctionnant à plus haute température. De surcroît, une plus haute température de fonctionnement permet de réduire la surface de l'échangeur thermique ce qui permet d'assurer une meilleure intégration au véhicule. A titre indicatif, le circuit de refroidissement des moteurs à combustion interne se situe à $90[^\circ C]$ pour la plupart des points de fonctionnement et sa gestion thermique peut le faire évoluer entre $82[^\circ C]$ et $110[^\circ C]$. Dans l'absolu, cet écart peut paraître minime, mais ce qui est dimensionnant est bien entendu l'écart de température à l'ambiant qui peut atteindre ($T_{amb}^{Max} \cong 45^\circ C$) : aussi, dans ces conditions, toute augmentation de température entraîne des gains appréciables sur le volume du système. Des membranes hybrides constituées d'une matrice polymère contenant de l'acide phosphorique ont ainsi été développées [18]. Elles présentent l'avantage de fonctionner jusqu'à des températures d'environ $150[^\circ C]$ et de ne pas nécessiter d'eau liquide pour assurer une bonne conductivité des protons H^+ : on parle alors de pile « HT-PEM » (acronyme anglais pour membrane échangeuse de protons à haute température). Son utilisation est néanmoins réservée à des dispositifs statiques ou des alimentations auxiliaires à fonctionnement régulier. En effet, sa conductivité protonique est très faible à température ambiante. De plus, au démarrage, son fonctionnement nécessite un préchauffage au-delà de $100[^\circ C]$, et sans production d'électricité, afin d'éviter l'extraction de l'acide phosphorique par l'eau liquide que produirait la cathode [19]. Tous ces phénomènes empêchent des démarrages rapides dans les conditions normales d'utilisation d'un véhicule ($T_{stockage} \in [-40^\circ C, +60^\circ C]$ et $T_{utilisation} \in [-20^\circ C, +45^\circ C]$) et rendent énergétiquement coûteux des consommations intermittentes. De plus, l'épaisseur est importante conduisant à des réalisations volumineuses.

Si la membrane est aujourd'hui un constituant fonctionnel, il reste encore des progrès à accomplir en termes de (i) coût, de (ii) production et recyclage, et de (iii) température de fonctionnement.

3.2. La couche active de l'électrode

Les deux demi-réactions ont lieu dans la zone de triple contact entre un gaz, des ions et des électrons. A l'anode, il faut effectivement avoir simultanément du dihydrogène gazeux H_2 , des électrons e^- et des protons H^+ , tandis qu'à la cathode, la réaction nécessite la présence de dioxygène gazeux O_2 , des électrons e^- et des protons H^+ . La réaction a donc lieu à l'interface entre l'électrode poreuse et l'électrolyte qui doivent être intimement liés.

Pour que le gaz parvienne à l'interface en limitant les pertes de charges, l'électrode doit être poreuse avec des tailles de pores suffisantes. Inversement, pour que les électrons atteignent facilement le point de triple contact, l'électrode poreuse doit être constituée d'un matériau très bon conducteur ; à cet effet, le noir de carbone est le matériau couramment utilisé.

Compte-tenu de la faible température de fonctionnement (faible énergie thermique des réactifs), il est important de catalyser la réaction avec des métaux nobles (en l'occurrence le platine) afin de créer des chemins réactionnels à faible énergie d'activation. Le catalyseur doit être placé sur la zone de triple contact et doit avoir la forme géométrique conduisant au plus grand rapport entre surface effective et volume. C'est la raison pour laquelle le platine est constitué de grains de quelques nanomètres de diamètre. Ce point est particulièrement sensible car le platine est un métal précieux. Il est à noter que d'importants efforts de recherche conduisent à limiter son usage, soit du point de vue du processus de dépôt pour garantir que celui-ci ait bien lieu à l'interface et non dans une zone inutile, soit en synthétisant de nouveaux catalyseurs aux propriétés similaires permettant de limiter ou de s'affranchir de son usage [20].

En conclusion, l'interface entre l'électrode et l'électrolyte est appelée la « couche active ». Cette dernière est constituée d'un mélange très fin ($\cong 10[\mu m]$) de matériaux : fluoro-polymère (pour s'amalgamer avec l'électrolyte), téflon (pour son caractère hydrophobe permettant de limiter l'engorgement en eau) et de particules de carbone (conductrices) sur lesquelles sont déposées des grains de platine (catalyseur des réactions). La figure 9 donne une image obtenue par microscope à balayage électronique de l'aspect d'une couche active [21]. En raison de l'utilisation du platine, la couche active est la partie la plus coûteuse de l'AME. Sachant que ce coût est un facteur déterminant pour la mise à l'échelle de la production, un important travail sur la catalyse demeure nécessaire pour le baisser.

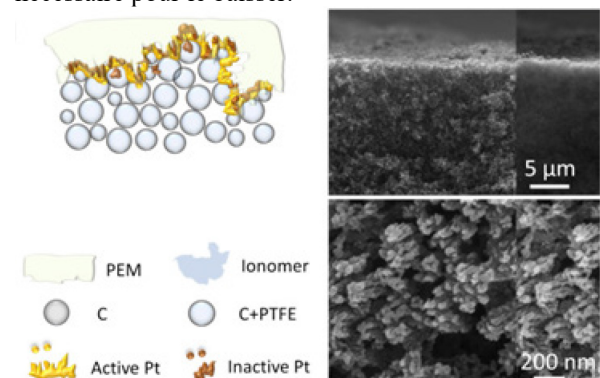


Figure 9 : Détail de la couche active d'un assemblage membrane-électrode [21]

3.3. La couche de diffusion de l'électrode

La partie supérieure de l'électrode a pour double fonction de diffuser les gaz pour homogénéiser la concentration des réactifs dans la couche active et de conduire les électrons. C'est la raison pour laquelle, elle est réalisée en tissu de carbone ($\approx 100[\mu\text{m}]$) rendu partiellement hydrophobe par imprégnation de téflon. La figure 10 montre des vues réalisées au microscope à balayage électronique des deux types de couche de diffusion réalisés avec des fibres de carbone.

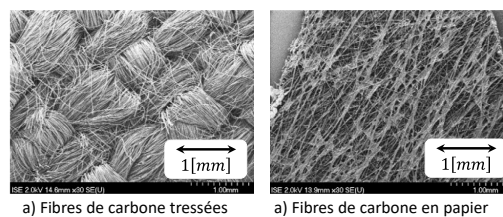


Figure 10 : Image au microscope à balayage électronique (MEB) des deux technologies de couches de diffusion [22]

3.4. Plaques bipolaires

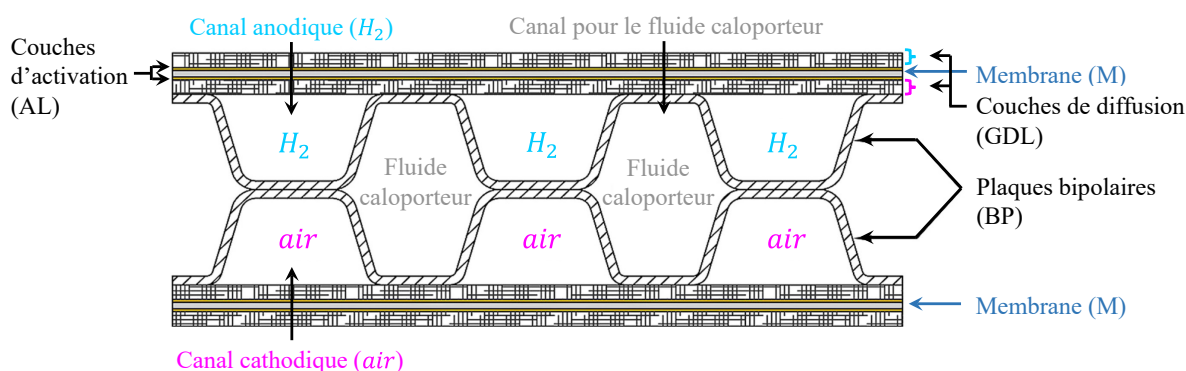


Figure 11 : Coupe d'une plaque bipolaire avec ses trois canaux, d'après [23]
a) canal anodique (H_2) | b) canal cathodique (air) | c) canal du fluide caloporteur

Les plaques bipolaires ont pour quadruple fonction d'amener les fluides de manière séparée (les réactifs ainsi que le fluide caloporteur), d'évacuer les produits dont l'eau (ce qui nécessite une hydrophobicité des surfaces), de conduire le courant électronique vers le collecteur de courant alimentant la charge électrique et d'assurer la tenue mécanique de l'AME et de l'empilement de cellules (« stack » en anglais). La conception des canaux (forme du canal et tracé entrée → échappement illustré à la figure 11) relève d'une étude approfondie permettant d'assurer au mieux toutes ces fonctions en garantissant la meilleure répartition (température et réactifs) sur la surface active de l'AME

[24]. En particulier, elle résulte d'un compromis entre, d'une part, une largeur importante synonyme d'une bonne homogénéité des réactifs, de faibles pertes de charge et d'un risque diminué d'engorgement, d'autre part, une largeur étroite diminuant les pertes Joule [25] ; la figure 12 en donne une illustration schématique. De même, les canaux véhiculant le fluide réfrigérant entrent à proximité des alimentations en réactifs (donc les moins humides) et sort au voisinage des échappements d'air et d' H_2 les plus chargés en humidité. En effet, la pression de vapeur saturante évolue selon une loi exponentielle (loi expérimentale d'Antoine) : à titre d'exemple, l'humidité relative d'un mélange à pression constante augmente de 18% lors d'une baisse de température de $80[^\circ\text{C}]$ à $75[^\circ\text{C}]$.

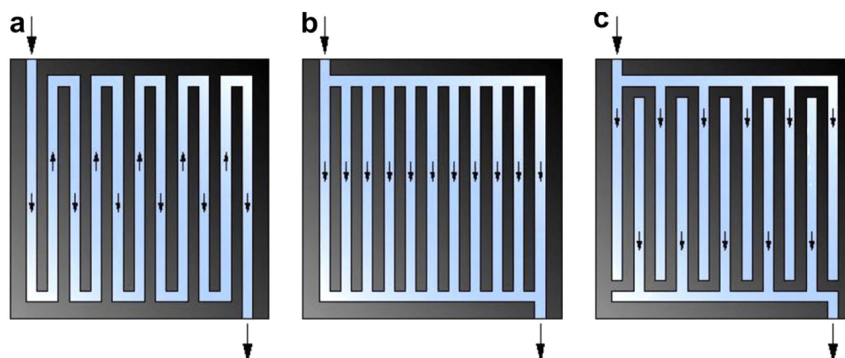


Figure 11 : Quelques formes de canaux de distribution des réactifs et d'évacuation des produits [24]
a) canaux en serpentins | b) canaux parallèles | c) canaux inter digités (*)

(*) Note : Les canaux inter digités sollicitent fortement le phénomène de convection sous les dents de la plaque bipolaire.

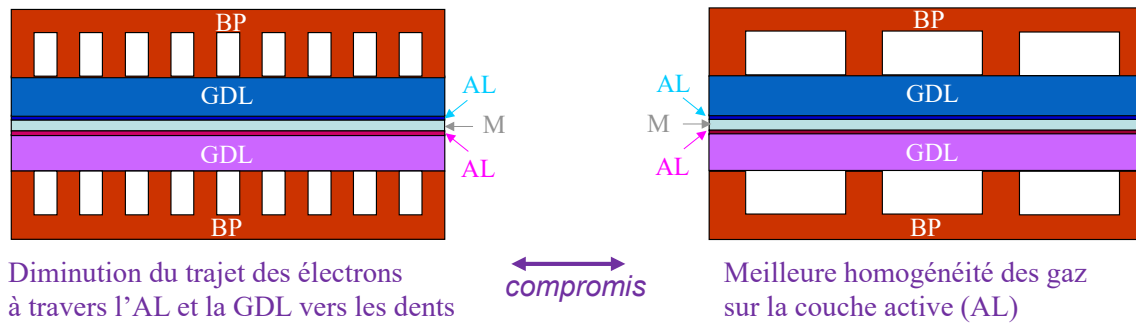


Figure 12 : Compromis sur la largeur des canaux

Pour les réaliser, il existe plusieurs technologies. Pour des raisons de compacité ($\cong 10^{-1}[mm]$) et de cadence de production (en prévision des grandes séries), la filière automobile privilégie leur réalisation par des plaques métalliques embouties auxquelles on ajoute un revêtement anticorrosion. Initialement, les plaques d'acier étaient traitées par un dépôt de métaux précieux anticorrosion, mais aujourd'hui, on obtient de bonnes propriétés en termes de conductivité électronique et de tenue à la corrosion sans recourir à des métaux précieux. En conclusion, on peut considérer que ce constituant est quasiment arrivé à maturité. Il reste néanmoins quelques avancées à faire pour en diminuer encore le coût afin d'atteindre un objectif compatible avec un marché de masse. En effet, sur les marchés de niche de 2020, les plaques bipolaires interviennent pour environ 30% du prix d'un assemblage de PàC de type PEM [24].

4. Système Pile à Combustible

L'empilement de cellules constitue le réacteur dans lequel se passe la réaction électrochimique. C'est un convertisseur de puissance qui doit être placé dans des conditions opératoires idoines (température, pressions, etc.) et recevoir les réactifs nécessaires à son fonctionnement puisque le stockage (énergie) de ceux-ci a été déporté. Pour obtenir la puissance électrique à la demande, la pile à combustible proprement dite est entourée d'auxiliaires au fonctionnement coordonné ; cet ensemble constitue le système pile à combustible. La figure 13 en donne le schéma synoptique. On trouve quatre sous-systèmes en interaction et contrôlés par des boucles locales.

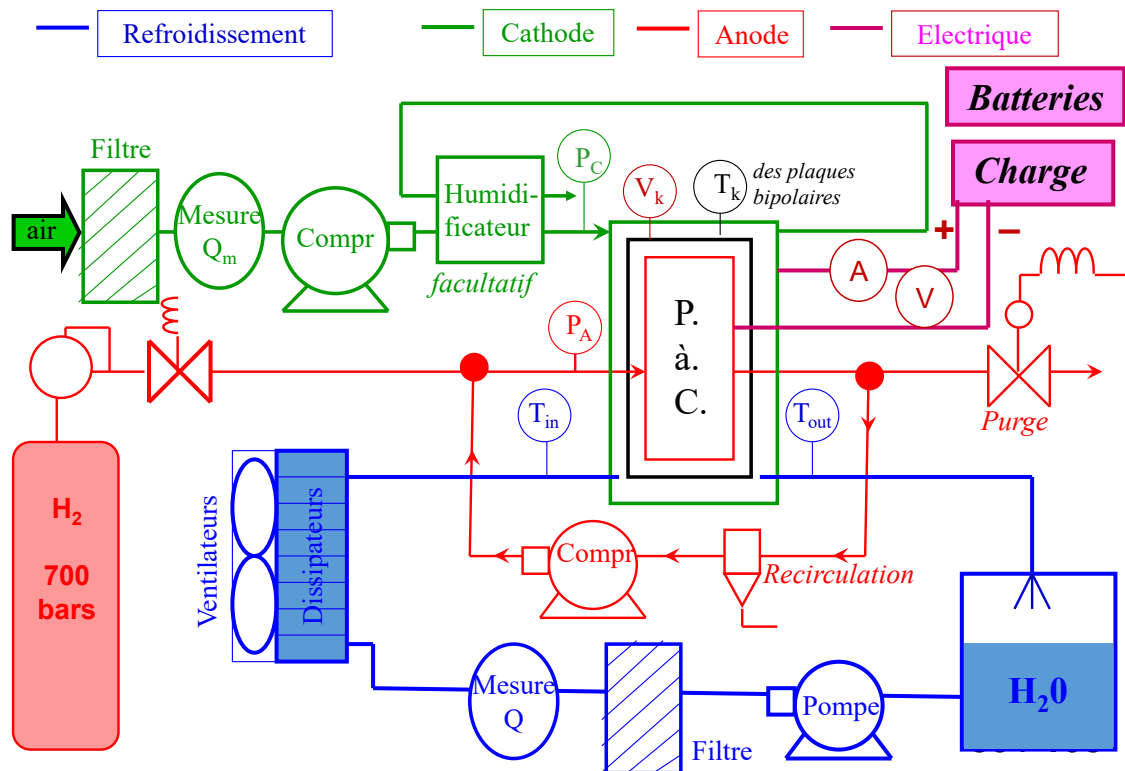


Figure 13 : Synoptique d'un système pile à combustible

4.1. La ligne d'air (représentée en vert sur la figure 13)

La ligne d'air est pilotée en débit massique par le contrôle d'un compresseur d'air. La consigne de débit est imposée par le courant délivré par la PàC à la charge ainsi qu'à ses propres auxiliaires. L'air prélevé à l'extérieur (réservoir gratuit et non embarqué !) doit être filtré afin d'éviter d'empoisonner la cathode et en particulier son catalyseur sensible au monoxyde d'oxygène (CO), aux suies (HC), etc. à des quantités extrêmement faibles. De plus l'air sec se composant essentiellement de diazote (78,08 %), le compresseur d'air doit mettre en mouvement par surpression une masse très importante d'air afin de fournir la quantité suffisante de dioxygène (20,95 % de l'air sec) au point de triple contact de la cathode. Comme on l'a vu, on privilégie un coefficient stœchiométrique de 1,6, c'est-à-dire que la ligne d'air doit apporter presque deux fois plus d'air qu'exigé par la réaction. Malgré d'énormes progrès réalisés sur ce constituant, le compresseur d'air est un des postes énergétiques ayant un impact très significatif sur le rendement global du système. Dans [26], J-P Poirot-Crouvezier propose un système pile à combustible dédié à la traction capable de fournir une puissance nette nominale de 50,0[kW] à l'aide d'une PàC de 54,3[kW] alimentée par un compresseur d'air basse pression (1,3 [bar]) de 1,71[kW] représentant donc 40% des consommations auxiliaires égales à 4,3[kW].

Sur le schéma, on remarque un humidificateur d'air dans l'amenée d'air. Il permet par échange diffusif et transfert de chaleur d'injecter une partie de l'humidité de l'échappement d'air chaud vers son entrée d'air initialement sec et frais. Ainsi l'humidificateur homogénéise les températures et les taux d'humidité relative dans la cathode évitant des zones asséchées au droit des départs des canaux et des zones saturées voire

engorgées au droit des sorties. Deux technologies cohabitent [26]. La première consiste à interfacer l'air humide en sortie de cathode avec l'air sec entrant par l'intermédiaire d'une membrane polymère du même type que celle utilisée comme électrolyte de la PEMFC ; elle a en effet la double propriété d'être étanche aux gaz et perméable à l'eau [27]. La seconde possibilité réside dans l'utilisation d'une roue enthalpique constituée de matériaux absorbant l'eau [27, 28]. Cette technologie éprouvée est issue des systèmes de climatisation des bâtiments ; dans le cas présent, elle permet d'absorber l'humidité en sortie de cathode pour la déposer en entrée de cathode. Notons que Toyota a proposé et produit à partir de 2014 le premier système pile à combustible sans humidificateur [27, 29], ce qui simplifie le système, réduit les pertes de charges et améliore le prix et la compacité du système en éliminant un constituant. Pour cela, Toyota a réduit (d'un 1/3) l'épaisseur de la membrane fluoro-polymère échangeuse de protons. En plus d'améliorer la conductivité protonique, cet amincissement permet de renforcer le phénomène de diffusion de l'eau entre la cathode, où l'eau est produite ($1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$) et l'anode, où l'eau est prélevée par migration des protons H^+ (phénomène d'électro-osmose déjà décrit au § 3.1.). Comme l'électro-osmose est uniforme et que la rétrodiffusion ne l'est pas car elle dépend intimement du gradient de concentration local entre les pressions partielles de vapeur d'eau cathodique et anodique, on assiste à une circulation de l'eau qui homogénéise les humidités relatives si l'on prend soin de choisir des écoulements anodique et cathodique en contre-courant (figure 14). C'est cette gestion en flux inversés associée à un renforcement de la rétrodiffusion qui assure, par conception, une humidification adéquate et homogène de la cellule.

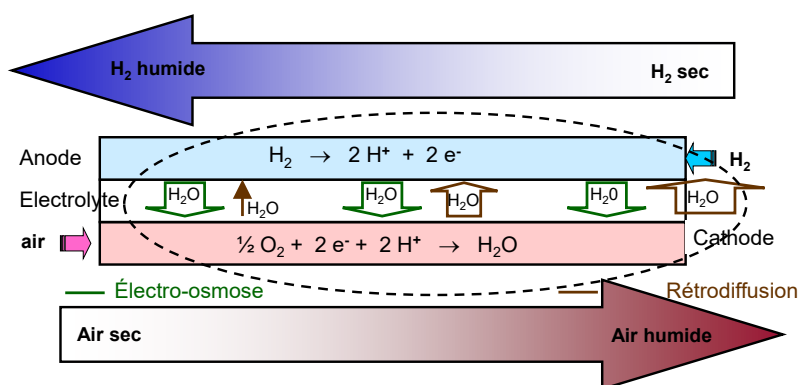


Figure 14 : Principe de l'homogénéisation de la teneur en eau dans l'AME d'une cellule de PàC

Enfin le débit massique d'air Q_m est mesuré avec un débitmètre à fil chaud, ce qui assure une dynamique de mesure élevée. C'est la dynamique mécanique du groupe moto-compresseur ($\cong 1[s]$) qui limite la dynamique de la réponse de la boucle d'air. Pour assurer le bon fonctionnement du cœur de pile et éviter tout phénomène de manque d' O_2 , le débit d'air est affecté d'un coefficient stœchiométrique supérieur à 1 :

typiquement 1,6 (avec une plage métier comprise entre 1,3 et 2,0).

4.2. La ligne de dihydrogène (représentée en rouge sur la figure 13)

Contrairement à la ligne d'air qui dispose d'un réservoir naturel, la ligne de dihydrogène débute par un réservoir technologique. Le coût et l'encombrement de ce dernier ne sont pas négligeables. En effet, compte-tenu de sa très faible masse molaire ($M_{H_2} = 2,02[g.mol^{-1}]$), le dihydrogène doit être stocké à pression élevée et donc avec des formes et des matériaux optimisés. Aujourd'hui, les constructeurs automobiles intègrent des réservoirs de forme cylindrique (avec têtes sphériques) capables de supporter une pression de 700[bar] pendant toute la durée de vie du véhicule voire au-delà (réemploi ou utilisation pour un autre usage éventuellement moins contraignant). Notons que deux standards de haute pression coexistent encore : réservoirs de type III (350[bar]) et de type IV (700[bar]). Leur densité massique est similaire car la nécessité de tenir une pression double nécessite l'emploi d'une plus grande quantité de matière ; en revanche, la densité volumique est clairement favorable aux réservoirs de type IV [26]. Si les véhicules industriels (camions, bus) ont, un temps, privilégié la solution plus encombrante (type III), il semble que les usages (véhicules légers et poids lourds) convergent vers une technologie commune afin de réduire les coûts par standardisation (fabrication, homologations). Le réservoir est constitué de 3 couches fonctionnelles [30]. Du cœur à l'extérieur, on trouve (pour le type IV) (i) l'enveloppe étanche (« liner » en anglais) qui assure l'imperméabilité vis-à-vis de la molécule de H_2 (en matériau polymère avec dépôt interne métallique essentiellement en aluminium), (ii) une structure résistante aux contraintes mécaniques réalisée avec un renfort de fibres de carbone, (iii) une couche extérieure de protection réalisée en fibres de verre associée à une résine. Avec ce type de réservoir, on est désormais capable d'atteindre un rapport entre la masse de H_2 comprimée et la masse du réservoir de l'ordre 6% avec une cible à 8%. Parmi, les véhicules commercialisés, citons la Toyota Mirai embarquant un réservoir de 5,0[kg_{H_2}] et une densité massique de 5,70% et la nouvelle Hyundai Nexo dotée d'un réservoir de 6,33[kg_{H_2}] et une densité massique de 7,18% [31].

Embarquer $m_{H_2} = 5[kg]$ dans un véhicule léger permet d'assurer une autonomie sur le cycle d'homologation WLTC d'environ 550 [km] (0,9[kg] pour 100[km]) [30]. A la température standard de 25[°C], la loi des gaz parfaits (voir ci-dessous) nous indique que ce véhicule doit donc embarquer un réservoir de : 88,6 [L] de volume intérieur. Toutefois, il faut considérer une température de 125[°C] afin de prendre une marge de sécurité par rapport à la température maximale de stockage du véhicule (65[°C]). Aussi est-on conduit à adopter un volume intérieur de 118,3 [L].

$$V_{H_2} = \frac{m_{H_2} RT}{M_{H_2} P}$$

De plus, en adoptant une densité gravimétrique de 6% pour le système de stockage, les 5[kg_{H_2}]

nécessitent un réservoir de 88,3 [kg] de masse à vide, soit 93,3 [kg] lorsque le réservoir est plein. A titre comparatif, la même quantité d'énergie stockée nécessite environ 14,0[kg] d'essence ou de diesel, ce qui représente environ 18,5[L] d'essence ou 16,5[L] de carburant diesel. En adoptant le point de vue plus réaliste de l'autonomie, cela signifie un réservoir d'environ 33[L] pour la motorisation essence et de 25[L] pour le diesel, de masse négligeable et de forme parfaitement modulable pour assurer la meilleure intégration véhicule.

On voit par cet exemple que, même si les densités gravimétrique et volumétrique ainsi que le facteur de forme du réservoir H_2 sont moins intéressants que ceux d'un réservoir d'hydrocarbures, la technologie hydrogène est très séduisante pour des mobilités grandes distances, comparativement aux solutions à batteries. Bien évidemment, la réalisation de réservoirs polymorphes est un des axes de recherche prometteur pour améliorer l'intégration au véhicule.

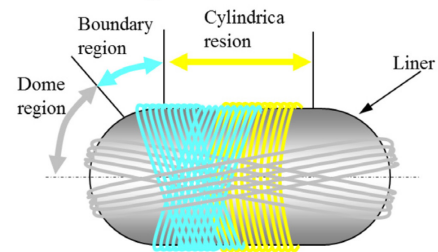


Figure 15 : Synoptique des deux premières couches du réservoir [29]

La ligne de dihydrogène est pilotée en pression afin d'assurer un différentiel nul entre les pressions anodique et cathodique, garant de l'intégrité mécanique de la très fine membrane polymère. Pour cela, le contrôleur actionne l'électrovanne située en sortie de détenteur afin d'admettre plus ou moins de H_2 sous pression dans le cœur de la PàC. La sortie de la ligne de H_2 est normalement bouchée. La ligne de H_2 est néanmoins purgée périodiquement afin d'évacuer le diazote qui diffuse de la cathode (air) vers l'anode et dilue ainsi le dihydrogène. On considère en général qu'un pourcent de carburant est globalement perdu lors de ces purges successives. Il est important de signaler la nécessité d'assurer une recirculation de H_2 afin d'homogénéiser, sur toute la surface de l'AME, les pressions partielles du mélange H_2 , N_2 et H_2O_{vap} . Pour cela il faut donc réaliser ce circuit de retour dans lequel l'élément essentiel est la pompe de recirculation (forte contrainte sur son étanchéité). En l'absence de recirculation, on assiste rapidement à un phénomène de stratification de l'azote avec une faible concentration en H_2 proche de l'échappement qui engendre une disparité importante dans la distribution de densité de courant j sur l'AME : ce phénomène est illustré schématiquement à la figure 16.

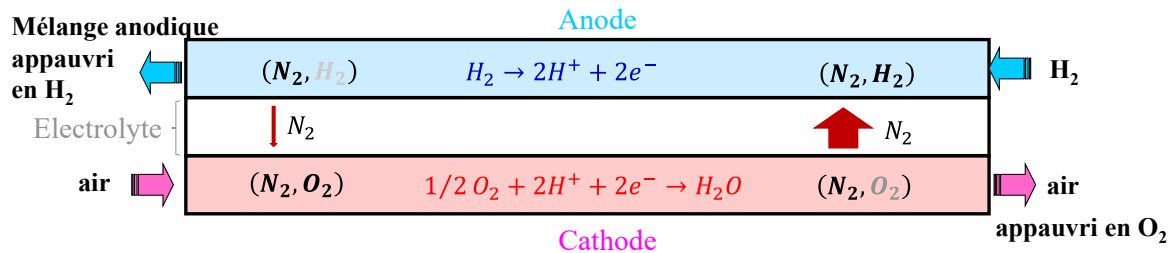
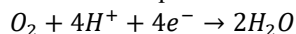


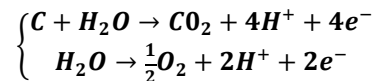
Figure 16 : Stratification de l'azote anodique en l'absence de recirculation d'homogénéisation des pressions partielles (les notions liées à la vapeur d'eau ont déjà été indiquées à la figure 14)

Le fait que les réactifs soient apportés à la demande engendre également un impact négatif significatif sur la durée de vie de la PàC de type PEMFC lors des phases d'arrêt et de démarrage [32, 33, 34]. En effet, l'arrêt de la PàC amène l'air à remplir le compartiment anodique initialement rempli de dihydrogène. Pour redémarrer la PàC, l'hydrogène est à nouveau introduit à l'anode et expulse l'air. Pendant ces deux phases transitoires, on constate la coexistence fugace du dihydrogène et de l'oxygène à l'électrode négative. La surface de l'AME qui est normalement alimentée (à droite sur la figure 17) se comporte comme un générateur à fort potentiel électrique car à densité de courant j quasi nulle. La seconde partie de l'AME (à gauche sur la figure 17) est électriquement interconnectée à la première via les électrodes et ne peut que se comporter comme une charge électrique à cause de la présence du dioxygène de part et d'autre de la membrane. S'agissant de la partie gauche de l'AME,

- la présence d'électrons à l'anode favorise l'oxydation du dioxygène O_2 présent, selon l'équation électrochimique :



- tandis qu'à l'électrode positive, le potentiel est suffisant pour provoquer l'oxydation du carbone C ou de l'eau H_2O , tous deux présents dans la couche active, selon l'équation électrochimique :



On constate donc une circulation de protons H^+ dans le sens attendu dans la partie droite de l'AME et dans le sens opposé dans la partie gauche de l'AME et une production de CO_2 à l'anode qui est mesurable en laboratoire. En revanche, même si le couple électrochimique (C/CO_2) possède une énergie d'activation élevée impliquant une faible densité de courant interne, ce phénomène (révélé par la présence de CO_2) provoque la corrosion des particules de carbone qui sont le matériau de support du catalyseur Pt : on assiste à la destruction de la surface nanostructurée de la couche active associée à la dissolution du platine dont les grains se dispersent dans la structure et deviennent inactifs tout en s'agrégeant au gré du flux d'évacuation de l'eau. La figure 18 illustre ce phénomène en montrant des images de couches actives neuve (a) et dégradée (b) réalisées par Transmission Electron Microscopie (TEM). Ce phénomène peut entraîner un déclin très rapide des performances de la PàC et doit être combattu en réduisant au minimum la durée de ce front (H_2/O_2). C'est pour cette raison que les arrêts de pile sont suivis d'une purge énergétique du compartiment anodique par l'air ambiant afin de chasser rapidement le dihydrogène résiduel

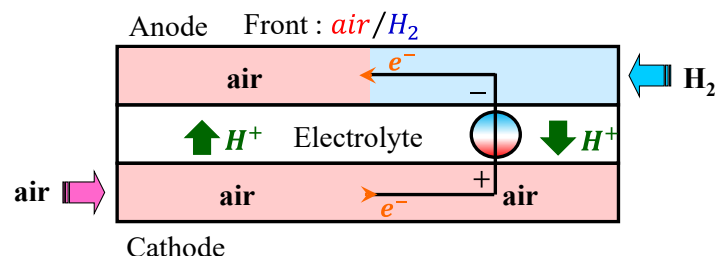


Figure 17 : Front H_2/air lors d'une phase de démarrage

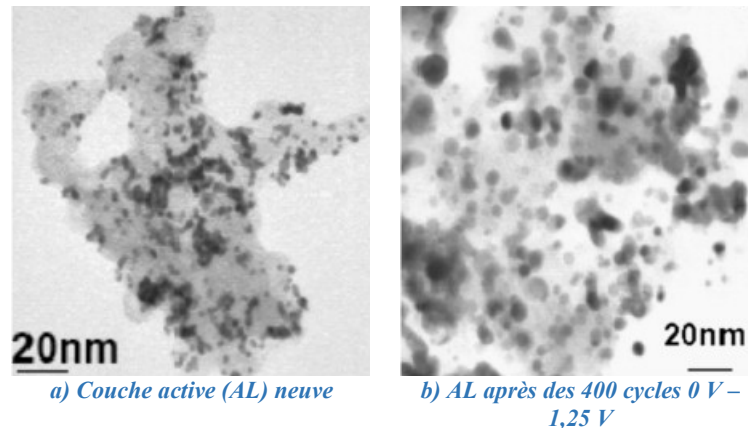


Figure 18 : Particules de platine sur support carbone (points sombres) avant (a) et après (b) l'exposition à 400 variations de potentiel entre 0,0 [V] et 1,25 [V] [35].

4.3. La ligne électrique (représentée en mauve sur la figure 13)

La tension délivrée par une pile à combustible varie fortement selon son point de fonctionnement, typiquement de 100 % pour le fonctionnement à vide à 70 % pour le fonctionnement à pleine puissance. Par ailleurs, l'empilement de cellules élémentaires est contraint par des considérations mécaniques, d'homogénéité de serrage par exemple. Aussi, le nombre de cellules connectées en série est-il technologiquement restreint, ce qui signifie que la tension maximale délivrée $V_{P\grave{a}C}^{max}$ est limitée et peut ne pas atteindre la tension nominale permettant d'alimenter la machine électrique de manière optimale via son onduleur [36]. A titre indicatif, notons que la PàC embarquée dans la Toyota Mirai est constituée d'une unique rangée de 370 cellules permettant de fournir une puissance nominale de 114[kW] [37]. Sa tension $V_{P\grave{a}C}$ varie donc de 370[V] à 260[V] environ pour un courant nominal de 440[A]. Pour alimenter l'ensemble onduleur-machine (« inverter – motor » de la figure 19) qui exige une tension maximale de $V_{Bus_DC}^{max} = 650[V]$, cette tension $V_{P\grave{a}C}$ doit donc être augmentée et asservie. C'est le rôle du hacheur élévateur unidirectionnel (cf "boost" sur la figure 19). Ce convertisseur est placé en série dans la chaîne de conversion et son rendement affecte, en permanence, le rendement global du système. Il est essentiel que le rendement du hacheur η_{hach} reste à une valeur élevée sur une grande plage de puissance, car la traction automobile est caractérisée par une dynamique de puissance très importante [38]. La stratégie adoptée par Toyota réside dans le fractionnement de puissance qui est assez logique compte-tenu de l'important courant nominal de plusieurs centaines d'Ampère issu de la PàC [39, 40]. Pour la Mirai, le convertisseur de puissance est ainsi constitué de la mise en parallèle de 4 cellules élémentaires de commutation dont les commandes sont entrelacées pour minimiser les ondulations de courant dans la PàC comme dans le condensateur C_{bus} du bus haute tension. La réduction de l'amplitude des ondulations de courant est favorable vis-à-vis de la durée de vie de la PàC qui est minorée par rapport à une

situation idéale sans ondulations dues au découpage MLI [41]. Pour les faibles puissances, une seule cellule est opérationnelle évitant ainsi les pertes fatales des 3 autres cellules. La stratégie de gestion du convertisseur consiste à mettre en fonctionnement un plus grand nombre de cellules au fur et à mesure que la puissance appelée à la pile augmente [12]. Cette stratégie permet d'améliorer significativement le rendement pour les points de fonctionnement à puissance partielle ; le convertisseur gagne 10 points de rendement pour un fonctionnement à $P_{P\grave{a}C} = 15[kW]$ (soit environ 13% de la puissance nominale) dont l'occurrence est élevée. La figure 20 donne une illustration de ce principe.

Du point de vue système, ce convertisseur est un des postes énergétiques clef des auxiliaires du système pile. Dans [26], J-P Poirot-Crouvezier considère que, pour une cinquantaine de kilowatts, un rendement de 97 % est tout à fait réalisable sur une large plage de fonctionnement. Pour le système PàC évoqué en [26], cela signifie que ce convertisseur doit évacuer environ 1,63[kW] lorsqu'il délivre sa puissance nette nominale de 50,0[kW], ce qui, avec 38% des consommations auxiliaires, représente donc le même ordre de grandeur que le compresseur d'air.

Les recherches actuelles visent bien-entendu à réduire encore les pertes du convertisseur tout en assurant son intégration au système. En relation avec ce dernier aspect, un des points critiques réside dans les températures de refroidissement des composants actifs à semi-conducteur. Dans les réalisations, les interrupteurs utilisés (IGBT et diodes) sont en silicium et nécessitent souvent un fluide de refroidissement à une température de 60[°C] inférieure à celle du fluide de la PàC, actuellement de (70[°C]), mais visant à terme une consigne plus élevée de l'ordre de 100[°C] (pour garantir une température d'AME inférieure à 120[°C] [42]. Dans le contexte actuel, le circuit de refroidissement doit posséder plusieurs boucles de refroidissement à des températures différentes, ce qui le rend complexe et donc coûteux et volumineux. C'est la raison pour laquelle, l'effort de recherche vise à assurer un fonctionnement du système à une température unique de fluide de refroidissement [26] ; l'utilisation de composants à grands gaps à l'instar des carbures de silicium (SiC) ou des nitrures de gallium (GaN) laisse entrevoir des perspectives prometteuses en ce sens

s'accompagnant de surcroît d'une diminution des pertes de conversion électrique-électrique [39, 43].

Figure 19 : Chaîne de traction hybride d'un véhicule pile à combustible.

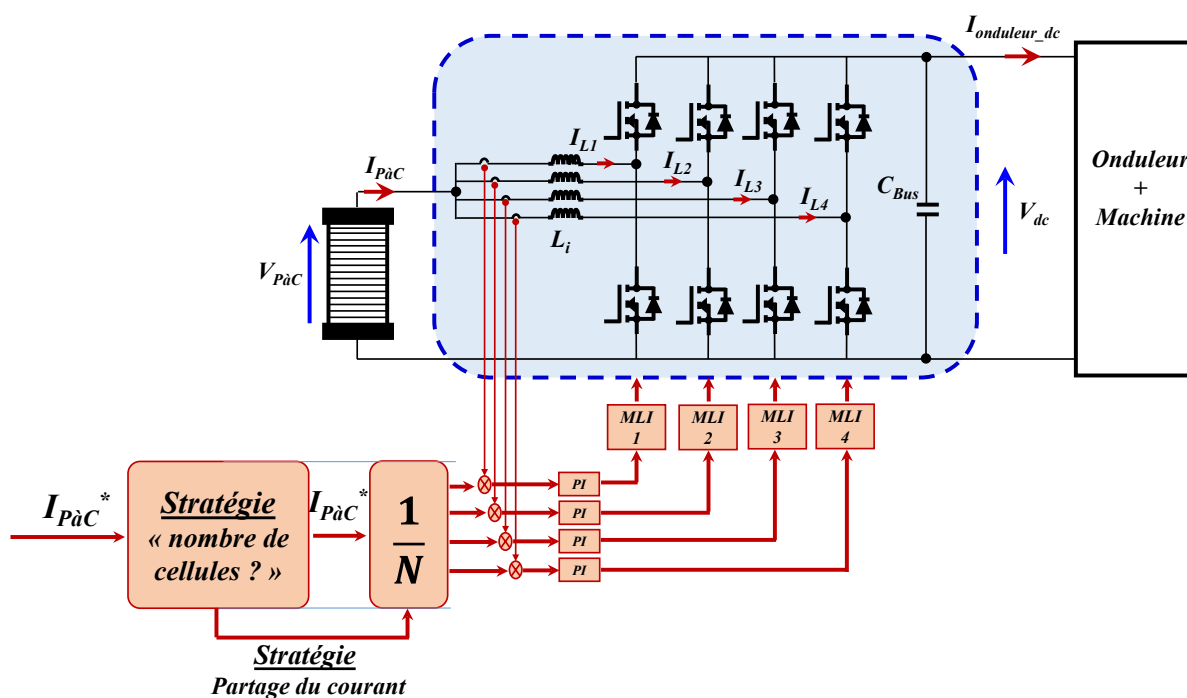
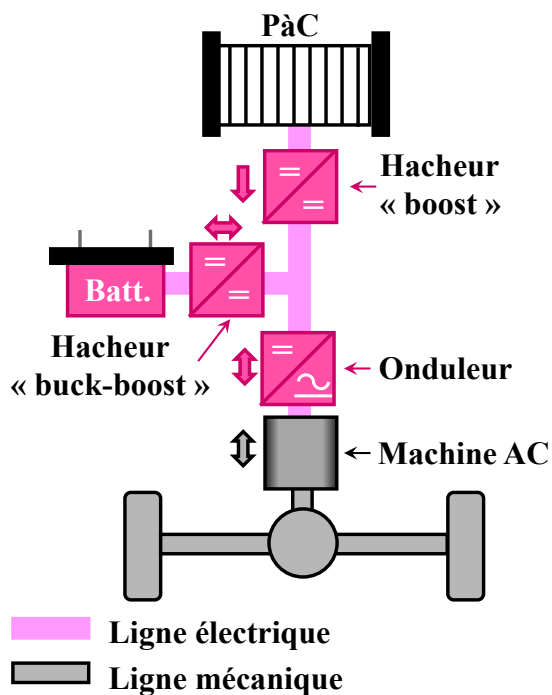


Figure 20-a : Structure du hacheur élévateur dédié à la PàC.

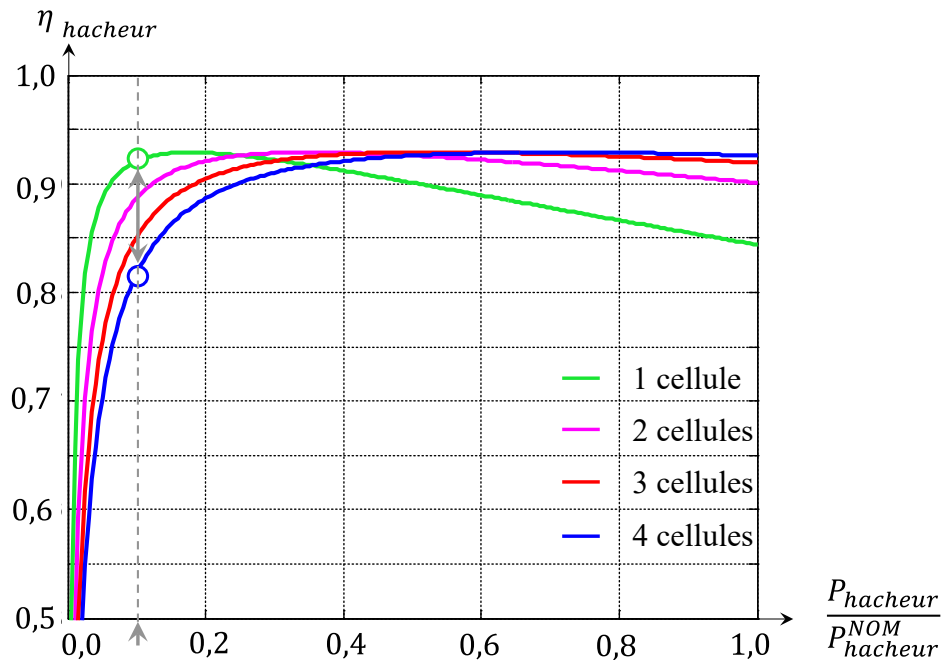


Figure 20-b : Courbes de rendement associées au hacheur élévateur dédié à la PàC.

La chaîne onduleur-machine étant bidirectionnelle en puissance, les véhicules électrifiés ont la capacité de récupérer une partie de l'énergie cinétique de freinage comme de l'énergie potentielle lors des descentes. C'est le rôle de l'association batterie-convertisseur placée en dérivation sur le bus continu. Ce second convertisseur est un hacheur bidirectionnel (convertisseur "buck-boost" sur la figure 19) qui adapte les niveaux de tension entre le bus continu et la batterie dont la tension dépend de l'état de charge et de la température et est limitée par le nombre optimal de cellules à placer en série.

D'un point de vue fonctionnel, le système d'alimentation est hybride [44] et la puissance appelée par la charge (traction et auxiliaires de bord) peut être délivrée par une infinité de combinaisons ($P_{PàC}$, P_{Batt}). La fonction de répartition de ces deux puissances s'établit dans le respect des caractéristiques des deux sources électrochimiques [45]. La batterie étant capable de délivrer une puissance importante avec une grande dynamique, son rôle est de répondre aux transitoires de puissance qui pourraient affecter directement la tension du bus continu. Le contrôle du hacheur "buck-boost" dédié à la batterie est donc dévolu à l'asservissement de la tension du bus DC. La consigne de cet asservissement peut éventuellement être adaptée par une stratégie générale visant à minimiser les pertes de l'ensemble convertisseurs – machine. Une telle stratégie prend en compte le point de fonctionnement et s'appuie principalement sur la vitesse du véhicule. Dans le même temps, le contrôle du hacheur "boost" permet de maîtriser la puissance délivrée par la pile qui ne peut varier que lentement (rampe de quelques secondes) afin de respecter la dynamique de la ligne d'air limitée par celle de son compresseur. Transitoirement, la batterie fournit donc l'écart entre la puissance exigée par la chaîne de traction et celle que peut délivrer la PàC ; les réactifs de la batterie étant situés au niveau de ses

électrodes, les variations brusques de puissance n'affectent en aucune manière la durée de vie de la batterie.

D'un point de vue dimensionnel, toutes les possibilités sont envisageables. En effet, si le réservoir de dihydrogène apporte une autonomie élevée par son coût limité et sa haute densité énergétique, les choix de la puissance de la PàC et de l'énergie de la batterie d'appoint sont intimement liés.

L'hybridation légère (qualifiée de « full-power » par Toyota) se trouve à une extrémité de la palette des possibles. Cette solution consiste à attendre de la batterie uniquement la récupération d'énergie ainsi que la compensation des temps de réponse du système PàC et l'assistance des démarrages à froid. Cette architecture conduit à concevoir un système PàC capable de répondre à toutes les puissances à fournir, en particulier les accélérations et les passages de rampes. La batterie doit être capable de fournir sur une courte durée les puissances à fournir et à récupérer ; sa conception est donc typée « puissance ». Ce type d'architecture est courant dans les véhicules particuliers légers développés par les constructeurs asiatiques. Le SUV Hyundai Nexo comme la berline Toyota Mirai en sont deux illustrations (figure 21). Cette dernière embarque une batterie nickel-hydrure métallique (Ni-MH) de faible capacité : 1,6[kWh]. Le système PàC a quant à lui la même puissance nette que la machine électrique de traction : 114[kW]. C'est la raison pour laquelle les anglo-saxons adoptent la terminologie « full-power » pour cette architecture hybride. Le système PàC de la Mirai prélève son énergie dans deux réservoirs de dihydrogène ayant une capacité totale de 122,4[L] qui permet de stocker 5[kg] de H_2 à 700[bar] [46]. La densité massique de ce stockage est de 5,7 % tandis que la densité en puissance de la PàC est de 3,1[kW.L⁻¹]/2,0[kW.kg⁻¹] ce qui est supérieur à la

cible 2020 du ministère de l'énergie américain (US DoE) ($2,5[kW \cdot L^{-1}]/2,0[kW \cdot kg^{-1}]$) et proche de sa future cible 2025 ($2,5[kW \cdot kg^{-1}]$) [42]

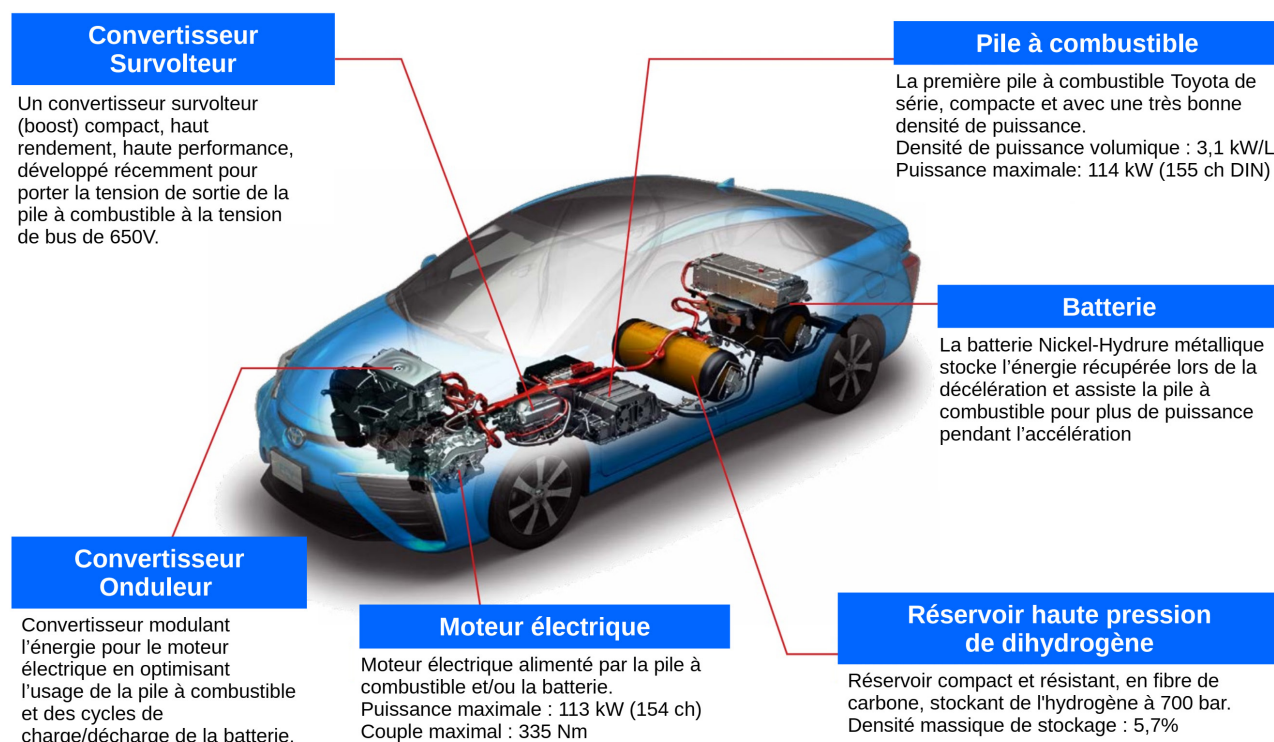


Figure 21 : Berline Toyota Mirai et ses principaux composants [46]

A l'opposé, l'association réservoir H_2 - système PàC peut jouer le rôle de prolongateur d'autonomie. Dans ce cas, la batterie intégrée est celle d'un véhicule électrique à batterie et le système hydrogène permet d'en étendre l'autonomie pour accéder à des usages intensifs. Dans ces conditions, le système PàC est de faible puissance car il est uniquement prévu pour fournir la puissance moyenne requise sur le trajet. Son coût de possession est donc très réduit et son utilisation optimale car proche d'un régime permanent facile à optimiser en termes de rendement et de durée de vie. Cette solution est aujourd'hui adoptée par le groupe Renault qui s'est associé avec la société Symbio (co-entreprise des groupes Michelin et Faurecia) pour produire des véhicules de service hybrides : Renault Kangoo ZE H_2 et Master ZE H_2 . Le véhicule utilitaire léger Renault Kangoo ZE REH₂ est doté d'une batterie Lithium-ion de $33[kWh]$ ainsi que d'un réservoir de $1,78[kg]$ de H_2 associé à une pile à combustible de $5[kW]$. Cette dernière valeur doit être comparée à la puissance nominale de la machine de traction qui est de $44[kW]$. Si les véhicules dits « full power » ont un rapport de puissance de 100%, nous voyons que ce rapport tombe à 11,4% dans cette réalisation de type « range extender ». Ce rapport est

encore plus faible (8,8 %) dans le cas du Master ZE Hydrogen, car ce dernier embarque la même PàC (et la même batterie) mais a une motorisation un peu plus puissante ($57[kW]$). Il est d'ailleurs intéressant de noter que le système PàC est optimisé pour une faible dynamique de fonctionnement puisque sa puissance minimale est la moitié de sa puissance maximale: $P_{PàC}^{min} = 2,37[kW]$. Cela permet d'obtenir un système PàC compact dont la densité volumique est de $3,0[kW \cdot L^{-1}]$. Le Master est équipé de deux réservoirs de 700[bar] de 106[L] en capacité de stocker $4,18[kg]$ de H_2 . En revanche, le réservoir du Kangoo est de type III avec une pression nominale de 350[bar] et de ce fait plus volumineux que ceux de type IV : le volume de l'unique réservoir de la Kangoo est en effet de 74[L]. En dernier lieu notons que l'apport en énergie électrique est significatif. En effet, en considérant un rendement électrique de 50%, les $1,78[kg]$ peuvent fournir $29,7[kWh_e]$ tandis que les $4,18[kg]$ fournissent $69,7[kWh_e]$. Parallèlement, en hiver, lorsque le chauffage est nécessaire, la puissance thermique est fournie par la chaleur produite par la PàC ce qui évite de minorer le trajet réalisable. En fonction du point de fonctionnement du système PàC, la puissance thermique varie entre $1,6[kWh_{th}]$ et $4,8[kWh_{th}]$



Figure 22 : Véhicule Utilitaire Léger Renault Kangoo ZE H2 de type « prolongateur d'autonomie » [26]

Entre ces deux taux d'hybridation extrêmes ($\cong 10\%$ à 100%), d'autres architectures ont été développées ; pour ces dernières, les anglo-saxons parlent d'hybridation « mid-power ». Le SUV Mercedes GLC F-cell développé par Daimler en est une illustration parfaite. La capacité de la batterie ($13,5[kWh]$) permet de réaliser les trajets courants : $50[km]$ d'autonomie en cycle NEDC. Cette autonomie est quasiment multipliée par dix grâce aux $4,4[kg]$ de H_2 embarqués dans deux réservoirs de type IV ($700[bar]$). La machine électrique de traction peut délivrer une puissance de $147[kW]$, alors que le système PàC a une puissance nominale de quelques dizaines de $[kW]$, typiquement dans la plage $[30kW - 80kW]$, ce qui signifie un taux d'hybridation autour de 30% . Par ailleurs, la recharge complète de la batterie utilise un chargeur de puissance modeste ($7,4[kW]$) ayant un faible impact sur le réseau électrique et s'effectue dans un temps réduit de $1H30$ (la capacité nette de la batterie n'étant que de $9,3[kWh]$).



Figure 23 : Véhicule Léger Mercedes GLC F-Cell : hybridation intermédiaire (mild-hybrid) avec une PàC d'une cinquantaine de kW .

4.4. La ligne thermique (représentée en bleu sur la figure 13)

La gestion thermique constitue un élément essentiel à la fois du point de vue de l'encombrement du système PàC et de son bon fonctionnement.

En premier lieu, il est important de souligner que le système PàC doit évacuer une puissance thermique similaire à sa puissance électrique. Si ce ratio est plus intéressant que dans un moteur thermique pour l'automobile qui a un rendement moyen de l'ordre de 20% et un rendement maximal de l'ordre de 40% (42%

pour un moteur diesel et 36% pour un moteur à essence), il convient de souligner que la température de refroidissement de la PàC est généralement de $70[^\circ C]$ seulement alors que pour un moteur thermique elle évolue autour de $90[^\circ C]$ (avec des excursions particulières entre $82[^\circ C]$ et $110[^\circ C]$). Cet écart de $20[^\circ C]$ entraîne un surdimensionnement de la surface de l'échangeur thermique avec l'air ambiant, ce qui modifie le dessin de la calandre et augmente le coefficient de traînée (C_x) du véhicule. En effet, dans le cas défavorable du cahier des charges ($T_{amb}^{max} = 45[^\circ C]$), l'écart relatif de $(T_{refroid} - T_{amb})$ entre le véhicule à PàC et le véhicule thermique classique est de -45% ! Pour augmenter la température du fluide thermique, deux voies sont explorées concomitamment. La première consiste à chercher des membranes conservant leurs tenues mécaniques comme leur conductivité protonique au-delà de la limite actuelle de $80[^\circ C]$ à $90[^\circ C]$ [19]. L'intérêt de cette première approche est d'augmenter la température de la réaction électrochimique et de réduire la contrainte sur le catalyseur en termes de charge massique par unité de surface et de seuil de concentration d'empoisonnement. La seconde est systémique. Elle consiste à développer un « capteur logiciel » permettant de déduire en temps réel la distribution de température à la surface de la membrane. Le cœur d'un tel algorithme se construit autour d'un modèle de l'AME et de ses amenées nourri en temps réel par les mesures non invasives implantées pour assurer le contrôle du système pile : températures en entrée et en sortie de PàC, débits massiques du circuit de refroidissement, du circuit cathodique et anodique, courant et tension de la PàC, etc. Ce type de modèle existe déjà pour concevoir les AME et les canaux des plaques bipolaires. En revanche, il doit être adapté afin de prendre en compte les contraintes de mise en œuvre en temps réel dans un calculateur de bord [47]. Son utilisation systématique permettra d'adopter une démarche moins conservatrice (marges de sécurité importantes pour éviter d'atteindre la température maximale de la membrane) et ainsi d'augmenter la température du circuit de refroidissement.

De plus, nous avons déjà souligné la nécessité de refroidir d'autres constituants que le cœur de pile comme les convertisseurs d'électronique de puissance et la machine électrique à différentes températures, ce qui ne manque pas de complexifier le système et a un impact sur son coût, son volume et sa fiabilité (la thermique

étant un élément hautement critique). Cette volonté d'uniformiser les températures de refroidissement implique un travail sur les différents dispositifs du système : composants grand gap pour les hacheurs et l'onduleur de traction, conception d'une machine synchrone sans terres rares, etc.

Par ailleurs, un important travail porte sur la capacité calorifique de la PàC. En effet, pour obtenir un démarrage rapide de la PàC par temps froid ($T_{\text{dém}}^{\text{min}} = -30[^\circ\text{C}]$), il est impératif de porter la température de la PàC au-delà de $0[^\circ\text{C}]$ avant que l'eau produite n'ait eu le temps de geler et ainsi de boucher les électrodes et d'endommager définitivement leur structure poreuse. Ce travail sur la capacité calorifique rejoint la volonté d'augmenter la puissance massique de la PàC. Aujourd'hui, et grâce à des procédures adaptées d'arrêt (assèchement des électrodes) et de démarrage, la mise en route rapide par grand froid est considérée comme parfaitement maîtrisée [37, 42, 46, 48]. Et de manière plus générale, la gestion thermique est intimement liée à la gestion hydrique de l'AME qui constitue un point essentiel de son bon fonctionnement en régimes transitoires comme en régime permanent [49].

Du point de vue du contrôle (figure 13), le fluide caloporteur est régulé en température entrante et sortante grâce (i) à la maîtrise de son débit massique (en effet, ΔT est d'autant plus faible que ce débit est élevé) et (ii) de la puissance calorifique évacuée (au travers du coefficient d'échange entre le dissipateur et l'ambiant). Enfin ajoutons que cette gestion thermique, quel que soit le point de fonctionnement, est rendue délicate par la variété de situations. À titre d'exemple, le compresseur a tendance à échauffer l'air comprimé : à ce titre, l'air apporté à la PàC peut nécessiter un refroidissement lors de fonctionnements à pleine puissance, alors que l'air insufflé à faible puissance peut nécessiter un

réchauffement en entrée de PàC. L'amenée d'air à la chambre cathodique nécessite donc des échangeurs pilotés.

4.5. Rendement système

Les quatre paragraphes précédents ont montré le système PàC dans sa complexité structurelle et la sophistication de sa gestion. Ces deux aspects sont intimement liés à la volonté initiale de découpler les optimisations de puissance (PàC) et d'énergie (réservoir H_2). Nous avons donc ainsi pu constater que le fonctionnement du système PàC nécessite de nombreux auxiliaires pour synchroniser la demande de puissance électrique avec les conditions optimales de fonctionnement de la PàC. Ceux-ci ont une consommation indexée à la puissance électrique nette délivrée : cette puissance auxiliaire est toutefois non nulle lorsque la puissance nette l'est. Aussi, le rendement du système PàC est-il systématiquement inférieur à celui de la PàC : très faible voire nul lorsque la puissance prélevée est réduite, le rendement système se rapproche du rendement de la PàC (sans l'atteindre) lorsque la charge augmente. Aussi, la courbe de rendement système en fonction de la puissance prélevée suit-elle une courbe en cloche avec un maximum à une puissance nette intermédiaire (figure 24). Sur cette figure, on constate que le rendement moyen sur un profil de mission sera diminué par les périodes d'utilisation à faible charge. C'est en ce sens qu'une hybridation plus significative (mild-hybrid voire range extender), permettant de découpler la demande instantanée de la puissance PàC, peut assurer un meilleur rendement global qu'une hybridation avec une batterie de faible énergie (full hybrid) [50].

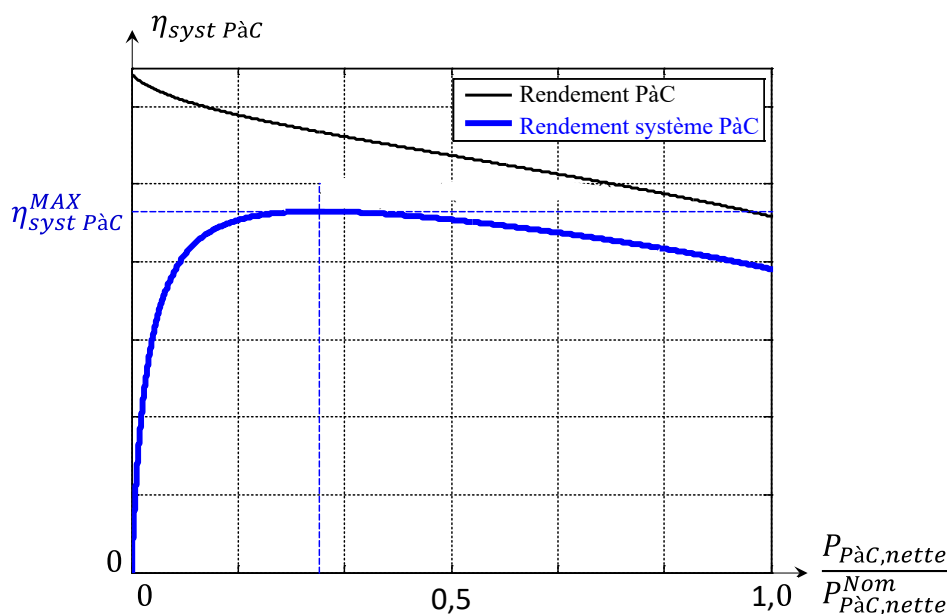


Figure 24 : courbe de rendement d'un système pile à combustible

5. Bibliographie

- [1] AC Olsson, et al., "Exposure to diesel motor exhaust and lung cancer risk in a pooled analysis from case-control studies in Europe and Canada", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Octobre 2011, 183(7):941-8, doi: 10.1164/rccm.201006-0940OC, Epub 2010 Oct 29.
- [2] Kate Kelland, "Diesel exhaust fumes can cause cancer, WHO says", Reuters, 12 juin 2012.
- [3] BP Statistical Review of World Energy 2019
- [4] J. Lambert and Charles Hall, "EROI of Global Energy Resources Preliminary, Status and Trends", State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, 2012
- [5] M.C. Guilford, C.A. Hall, P. O'Connor, C.J. Cleveland, "A New Long Term Assessment of Energy Return on Investment (EROI) for U.S. Oil and Gas Discovery and Production", *Sustainability* 2011, 3, 1866-1887.
- [6] Nabil Wakim, « Le modèle du pétrole de schiste américain suscite des interrogations - la fracturation hydraulique nécessite des dépenses importantes et la rentabilité tarde à venir », *Le monde*, mardi 13 août 2019.
- [7] Daniel Chatroux, « Transport électrique routier – Batteries pour véhicules électriques », *Techniques de l'Ingénieur*, D5565, 10 mai 2015
- [8] Eric Labouré, « Recharge sans contact de véhicules électriques », *La Revue 3EI*, N°100, Avril 2020
- [9] Fabrice Le Berr, Anthony Juton, « Le véhicule électrifié, une solution d'avenir pour l'automobile ? », *La Revue 3EI*, N° 99, Janvier 2020
- [10] Frano Barbir, "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", Edition 2, 31 décembre 2012, Academic Press, ISBN 9780123983725
- [11] Valérie Sauvart-Moynot, François Orsini, Anthony Juton, « Les batteries », *La Revue 3EI*, N° 99, Janvier 2020
- [12] Y. Hasuka, H. Sekine, K. Katano, and Y. Nonobe, "Development of Boost Converter for MIRAI", SAE Technical Paper, 2015-01-1170, 2015, doi: 10.4271/2015-01-1170.
- [13] Zhigang Qi, Arthur Kaufman, "Activation of low temperature PEM fuel cells", 2002.
- [14] Changxing Yang, Mingrui Hu, Chen Wang, Guangyi Cao, "Activation of proton-exchange membrane fuel cells via CO oxidative stripping", 2005.
- [15] Hyundai Motor Company Patent, "Apparatus and method for acceleratively activating fuel cell", 2011.
- [16] Xiao-Zi Yuan, Shengsheng Zhang, Jian Colin Sun, Haijiang Wang, "A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell", 2011.
- [17]. Zhigang Qi, Arthur Kaufman, "Quick and effective activation of proton exchange membrane fuel cells", 2002.
- [18] Amani Al-Othman, Paul Nancarrow, Muhammad Tawalbeh, Ahmad Ka'ki, Karim El-Ahwal, Bassam El Taher, Malek Alkasrawi, "Novel composite membrane based on zirconium phosphate-ionic liquids for high temperature PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, ISSN 0360-3199, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.112, en cours de publication.
- [19] R.E. Rosli, A.B. Sulong, W.R.W. Daud, M.A. Zulkifley, T. Husaini, M.I. Rosli, E.H. Majlan, M.A. Haque, "A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, N° 14, 2017, pp. 9293-9314, ISSN 0360-3199, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.211.
- [20] "Non-Precious Metal Catalysts: Cathode Catalyst Layer Design Considerations for High Performance and Stability", conférence SSI-21, Padoue, Italie. juin 2017
- [21] Anna Ostroverkh, Viktor Johánek, Martin Dubau, Peter Kúš, Ivan Khalakhan, Břetislav Šmíd, Roman Fiala, Michal Václavů, Yevhenii Ostroverkh, Vladimír Matolín, "Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, N° 35, 2019, pp. 19344-19356, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.206>.
- [22] A Oedegaard, C Hebling, A Schmitz, S Møller-Holst, R Tunold, "Influence of diffusion layer properties on low temperature DMFC", *Journal of Power Sources*, Vol. 127, N° 1-2, 2004, pp. 187-196, ISSN 0378-7753, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.015.
- [23] Yu Leng, Pingwen Ming, Daijun Yang, Cunman Zhang, "Stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells: Materials, flow channel design and forming processes", *Journal of Power Sources*, Vol. 451, 2020, 227783, ISSN 0378-7753, doi : 10.1016/j.jpowsour.2020.227783.
- [24] Tabbi Wilberforce, Zaki El Hassan, Emmanuel Ogungbemi, O. Ijaodola, F.N. Khatib, A. Durrant, J. Thompson, A. Baroutaji, A.G. Olabi, "A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 111, 2019, pp. 236-260, ISSN 1364-0321, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.081.
- [25] Clemens Fink, Nicolas Fouquet, "Three-dimensional simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells with experimental validation", *Electrochimica Acta* 2011, Vol 56, Num 28, pp 10820-10831, doi: 10.1016/j.jelectacta.2011.05.041.
- [26] Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, « Transport électrique routier – Véhicules à pile à combustible », *Techniques de l'ingénieur*, D5570, nov. 2015.
- [27] Yafei Chang, Yanzhou Qin, Yan Yin, Junfeng Zhang, Xianguo Li, "Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review", *Applied Energy*, Vol. 230, 2018, pp 643-662, ISSN 0306-2619, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.125>.
- [28] A. Casalegno, S. De Antonellis, L. Colombo, F. Rinaldi, "Design of an innovative enthalpy wheel based humidification system for polymer electrolyte fuel cell", *La Revue 3EI* n°100

International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, N° 8, 2011, pp 5000-5009, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.012>.

[29] Hiroyuki Yumiya, Mikio Kizaki, Hisao Asai, “Toyota Fuel Cell System”, EVS28, May 2015, Corée, World Electric Vehicle Journal Vol. 7 - ISSN 2032-6653, 2015 WEVA

[30] AFHYPAC, « stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé », memento de l'hydrogène, fiche 4.2, http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche4.2 - Stockage hydrogène comprimé_rev d ec2016 ThA.pdf

[31] Bruno G. Pollet, Shyam S. Kocha, Iain Staffell, “Current status of automotive fuel cells for sustainable transport”, Current Opinion in Electrochemistry, Vol. 16, 2019, pp 90-95, ISSN 2451-9103, doi: 10.1016/j.coelec.2019.04.021.

[32] Nicolas Linse, thèse de doctorat, Start/stop phenomena in polymer electrolyte fuel cell”, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 20132, 2012, , <https://doi.org/10.3929/ethz-a-007110293>

[33] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, “A reverse-current decay mechanism for fuel cell”, Electrochemical and Solid-State Letters 8 (2005) A273–A276.

[34] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, “A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation”, Journal of , Power , Sources, Volume 194, Issue 1, 20 October 2009, Pages 130-145

[35] C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J. Leger, “Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports”, Electrochimica Acta 53(24), 2008, 7157-7165

[36] Xavier Rain, « Les solutions actuelles de motorisations pour véhicules électriques », La Revue 3EI, N° 99, Janvier 2020

[37] Norishige Konno, Seiji Mizuno, Hiroya Nakaji, and Yuji Ishikawa, “Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack”, SAE Int. J. Alt. Power. 4(1):123-129, 2015, <https://doi.org/10.4271/2015-01-1175>.

[38] Toufik Azib, Olivier Béthoux, Ghislain Remy, Claude Marchand, Eric Berthelot, “An Innovative Control Strategy of a Single Converter for Hybrid Fuel Cell/Supercapacitors Power Source”, IEEE Transactions on Industrial Electronics, Vol. 57, N° 12, December 2011, pp 4024 - 4031, DOI: 10.1109/TIE.2010.2044123.

[39] Abdelfatah Kolli, Arnaud Gaillard, Alexandre De Bernardinis, Olivier Bethoux, Daniel Hissel, Zoubir Khatir, “A review on DC/DC converter architectures for power fuel cell applications”, Energy Conversion and Management, Volume 105, 15 November 2015, pp. 716-730, ISSN 0196-8904, doi: 10.1016/j.enconman.2015.07.060.

[40] Olivier Béthoux, Eric Labouré, Ghislain Remy, Eric Berthelot, “Efficiency-optimal power partitioning for improved partial load efficiency of electric drives”, Electric Power Systems Research, Vol. 142, January

2017, pp. 176-189, ISSN 0378-7796, doi: 10.1016/j.epsr.2016.09.014.

[41] B. Wahdame, L. Girardot, D. Hissel, F. Harel, X. François, D. Candusso, , M.C. Pera, L. Dumercy, “Impact of power converter current ripple on the durability of a fuel cell stack”, IEEE International Symposium on Industrial Electronics 2018 (ISIE 2008), pp. 1495-1500, June 30 2008-July 2 2008.

[42] U.S. DRIVE, “Fuel Cell Technical Team Roadmap”, November 2017

[43] Antoine Cizeron, Javier Ojeda, Olivier Béthoux, « Perspectives d'intégration pour la chaîne de conversion d'énergie des véhicules électrifiés », La Revue 3EI, N° 100, Avril 2020

[44] B. Davat, S. Astier, T. Azib, O. Bethoux, D.Candusso, G. Coquery, A. De Bernardinis, F. Druart, B. Francois, M.G. Arregui, , F. Harel, D. Hissel, J-P Martin, M-C Pera, S. Pierfederici, S. Rael, D. Riu, S. Sailler, , Y. Bultel, T. Creuzet, C. Turpin, T. Zhou, “Fuel cell-based hybrid systems”, Advanced Electromechanical Motion Systems & Electric Drives Joint Symposium, 2009. ELECTROMOTION 2009. 8th International Symposium on, pp.1-11, 1-3 July 2009

[45] Toufik Azib, Olivier Béthoux, Ghislain Remy, Claude Marchand, “Saturation Management of a Controlled Fuel-Cell/Ultracapacitor Hybrid Vehicle”, IEEE Transactions on Vehicular Technology, Vol. 60, N° 9, November 2011, pp 4127 - 4138, doi: 10.1109/TVT.2011.2165092.

[46] Toyota, “outline of the Mirai”, https://www.toyota-europe.com/download/cms/euen/Toyota Mirai FCV_Po sters_LR_tcm-11-564265.pdf

[47] E. Tardy, F. Courtois, M. Chandesris, J.-P. Poirot-Crouvezier, A. Morin, Y. Bultel, “Investigation of liquid water heterogeneities in large area PEM fuel cells using a pseudo-3D multiphysics model”, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 145, 2019, 118720, ISSN 0017-9310, doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118720.

[48] Yueqi Luo, Kui Jiao, “Cold start of proton exchange membrane fuel cell”, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 64, 2018, pp. 29-61, ISSN 0360-1285, doi: 10.1016/j.peccs.2017.10.003.

[49] F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, J.-F. Blachot, C. Bonnaud, Y. Bultel, “Impact of heat and water management on proton exchange membrane fuel cells degradation in automotive application”, Journal of Power Sources, Vol. 326, 2016, pp. 182-192, ISSN 0378-7753, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.004.

[50] A. Ceschia, T. Azib, O. Bethoux and F. Alves, (2020), “Optimal design methodology for sizing a fuel cell/battery hybrid power source”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, doi: 10.1177/0957650920910346