



Fuel Cells Technology: which may be the winners?

Florence Lefebvre-Joud,

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), Grenoble

avec les contributions de

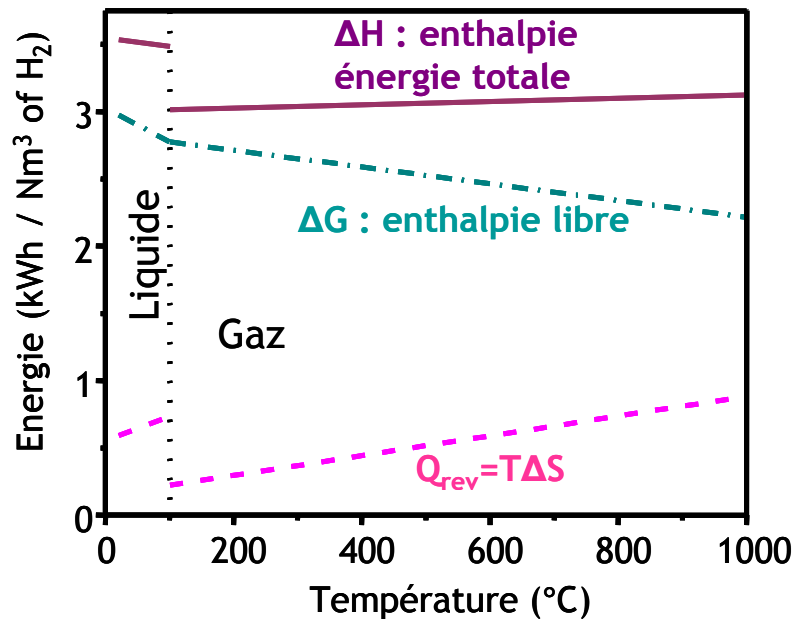
Laurent Antoni, Nicolas Bardi, Olivier Lemaire, François Le Naour et Julie Mougin

- **La technologie des piles à combustible**
 - Principe de fonctionnement
 - Les différentes technologies
 - Leur rôle possible dans le paysage énergétique d'aujourd'hui
- **Brève revue de l'état de l'art international**
 - Les programmes de déploiements pour le transport, la cogénération domestique et les marchés précoces
 - La position française
- **Conclusions et perspectives :**
 - Quelle technologie pour quelle application ?
 - Ce qui conditionne l'entrée des piles à combustible sur le marché

Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

énergie atomique • énergies alternatives

- Une pile à combustible transforme **directement** et de **façon continue** de **l'énergie chimique** en **énergie électrique**
- Choix d'une réaction très exothermique : $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



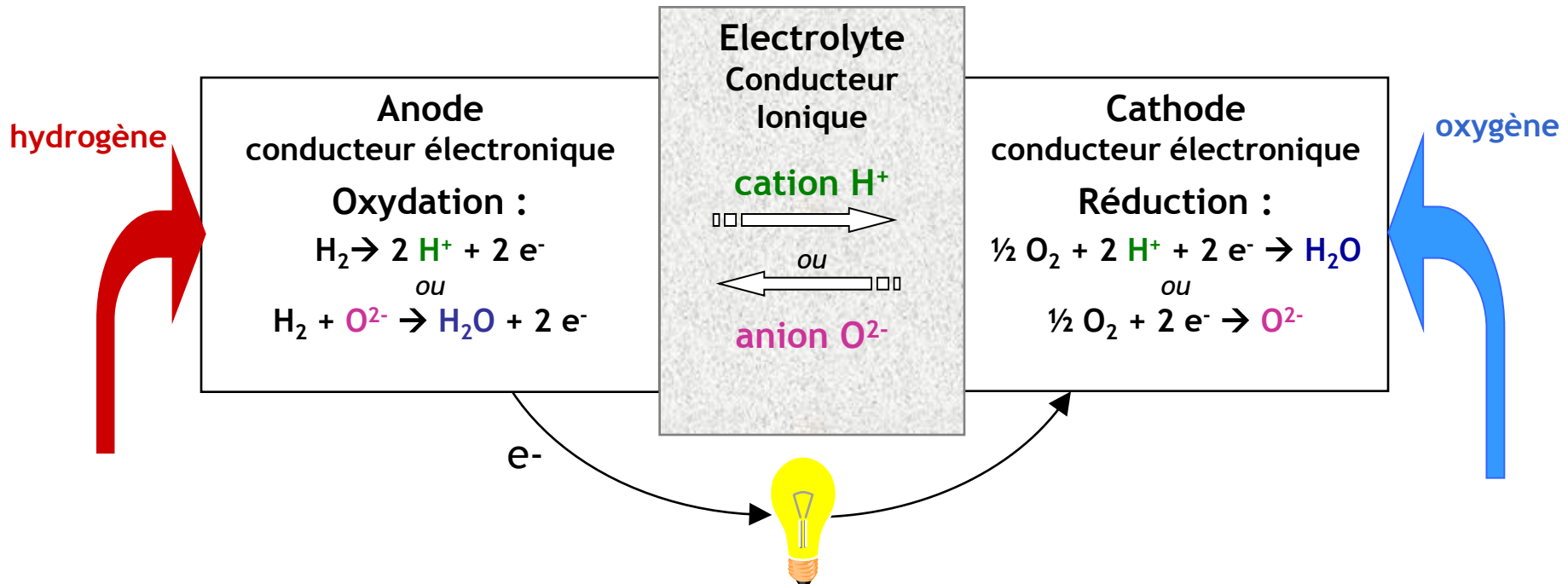
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \sim -250 \text{ kJ/mol}$$

➔ ΔG constitue la part d'énergie chimique que l'on pourra convertir en énergie électrique dans la PàC

Source: Chase NIST-JANAF Thermochemical Tables (1998) Monograph 9, 1325

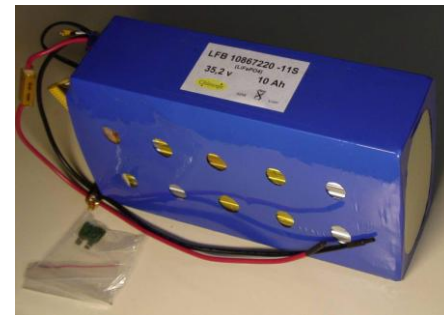
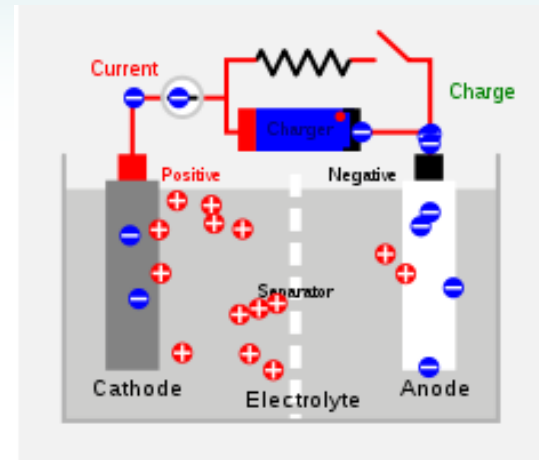
Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

- La **réaction chimique globale** est décomposée en deux **réactions d'électrodes** faisant intervenir **un ion commun** qui migre dans **l'électrolyte**, et produit un **courant électrique**



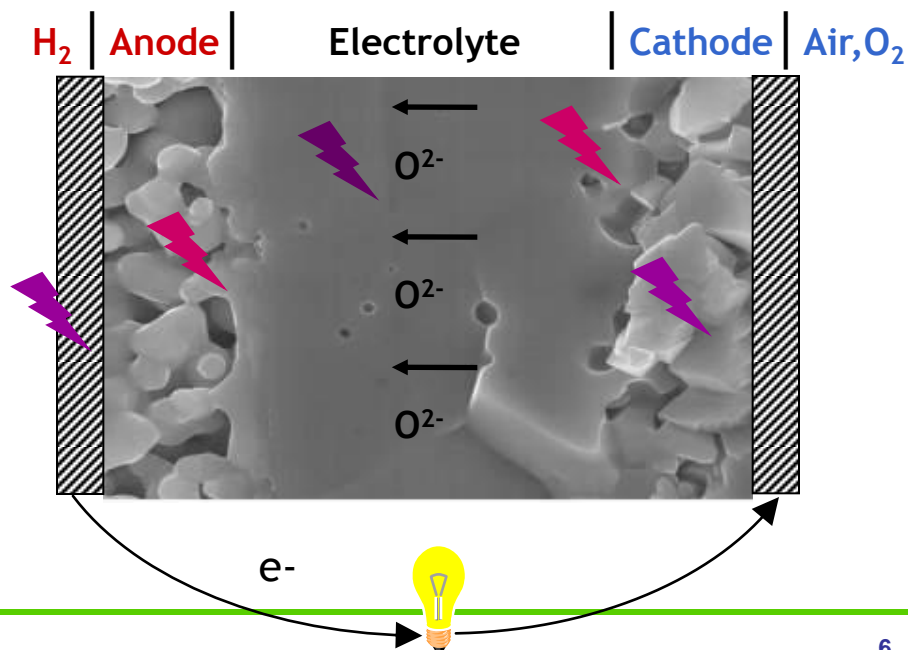
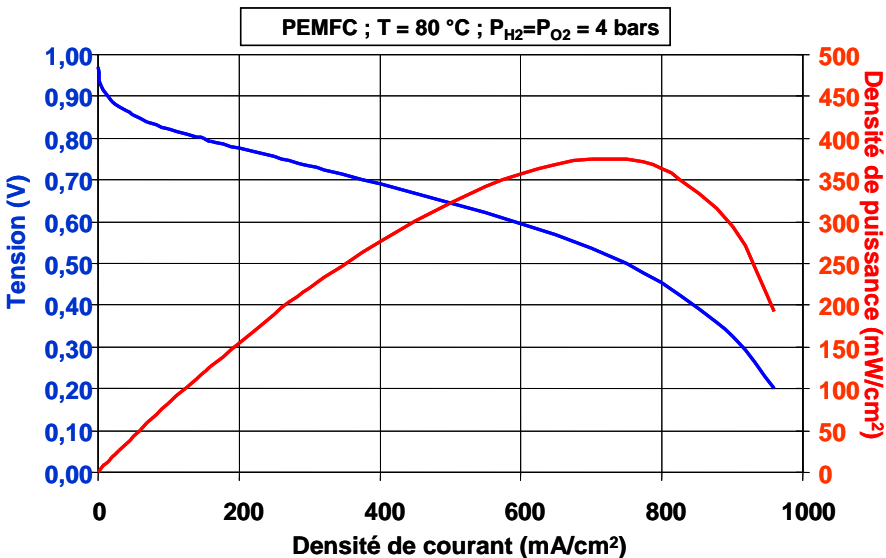
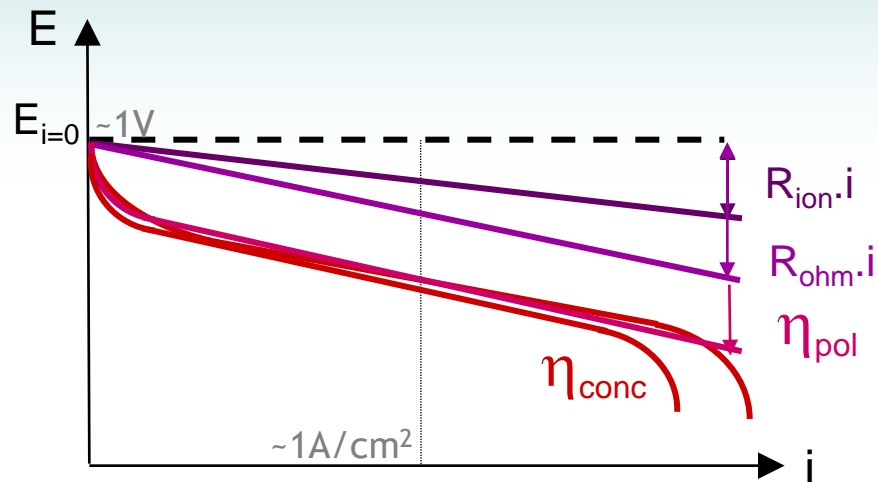
- La tension aux bornes de la cellule est :
$$E_{i=0} = -\frac{\Delta G}{2F} \cdot \sim 1\text{V}$$

- Contrairement aux piles traditionnelles ou aux batteries, l'énergie n'est pas stockée dans le volume du générateur électrochimique mais dans des réservoirs de gaz continûment renouvelables.
 - ➔ une PAC est définie par une gamme de «puissance» (W - kW)
 - ➔ L'énergie qu'elle fournit (kW.h) dépend de la quantité de combustible disponible.
 - ➔ Seul le «système» PAC + stockage de carburant (et parfois comburant) peut être comparé aux piles et batteries



En fonctionnement, $E(i) < E_{i=0}$

le passage d'un courant i , engendre des phénomènes irréversibles qui dissipent une énergie thermique non récupérable sous forme d'énergie électrique.



- **Electrolyte :**

- une conduction ionique élevée (≥ 0.01 S/cm)
- une bonne étanchéité entre O_2 et H_2
- isolant électronique
- stable sur un large gradient de pressions partielles d'oxygène
 - **Solution acide (H^+)** → **PAFC**
 - **Solution alcaline (OH^-)** → **AFC**
 - **Sels fondus (CO_3^{2-})** → **MCFC**
 - **Céramiques (O^{2-})** → **SOFC**
 - **Polymère conducteur protonique (H^+)** → **PEMFC**

- **Electrodes :** conductrices électroniques, poreuses, stables

- **Architecture de motif élémentaire :**

- Interfaces optimisés (pas de résistances supplémentaires)
- Circulation des espèces chargées et gazeuses optimales
- Compacité et gestion thermique

Les différents technologies de piles à combustible

Anode Electrolyte Cathode

SOFC
600 - 1000 °C

H₂, CH₄

Céramiques
← O²⁻ ←

O₂ /air

MCFC
600 - 700 °C

H₂, CH₄

Carbonates fondus
← CO₃²⁻ ←

O₂ /air

PAFC
150 - 200 °C

H₂

Acide Ph. (liq)
→ H⁺ →

O₂ /air

Alkaline FC
50 - 200 °C

H₂

KOH (liq)
← OH⁻ ←

O₂ , H₂O

DMFC / DEFC
80 - 110 °C

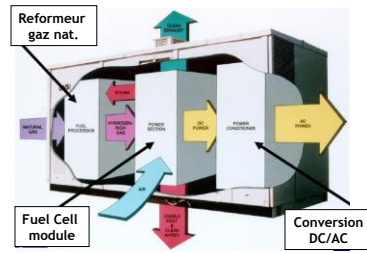
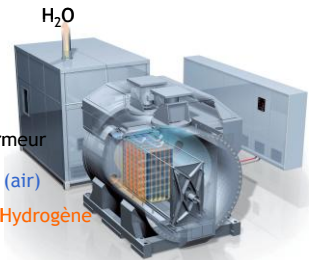
méthanol, éthanol

Polymère
→ H⁺ →

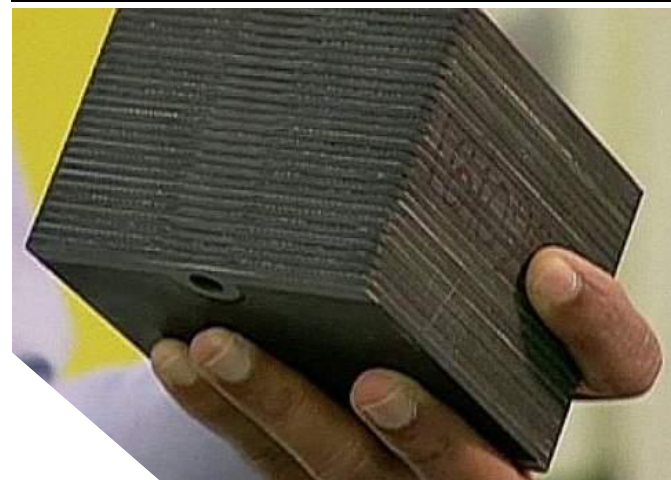
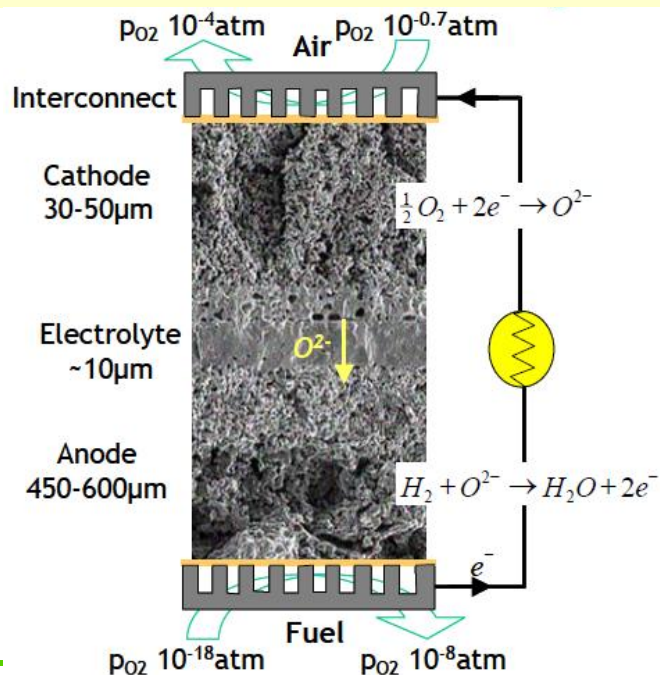
O₂ /air

PEMFC
50 - 80...180 °C

H₂



- Technologie céramique (électrolyte ZrO_2 stabilisée)
- $T \sim 600$ à 900 °C (\rightarrow cogénération)
- Fonctionne au gaz nat et au biogaz
- Tolérance aux impuretés (soufre)
- $\rho_{el} \sim 50\%$ - 60% et $\rho_{total} \sim 80\%$ - 85%
- ☹ Fragilité (cycles marche-arrêt), transitoires lents, dégradation due à HT, fiabilité /durabilité « insuffisantes »



Bloomenergy



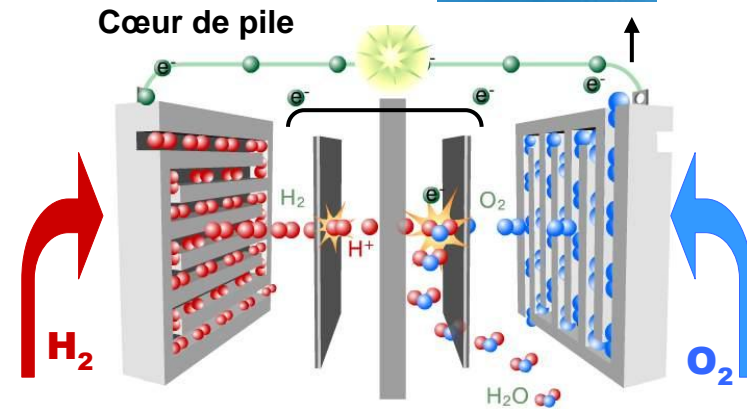
100kW

ρ_{el} 50% (LHV)

- **Technologie polymère** (électrolyte Teflon™ greffé avec des chaînes Perfluoro-Sulfonyl-Ethoxy-Propylvinyl-Ether (hydrophiles), électrodes carbone poreux, catalyseur Pt)
- $T \sim 50 \text{ à } 180 \text{ °C}$ (\rightarrow cogénération possible)
- Fonctionne à l'hydrogène et l'air / oxygène
- $\rho_{el} \sim 50\%$
- ☹ Catalyseurs chers, sensible aux polluants et au CO, durée de vie « insuffisante »



Plaque bipolaire



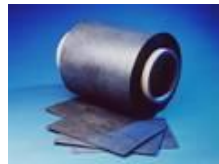
Membrane



Couche active



Couche de diffusion



Quelle place pour les piles à combustible aujourd'hui?

Au XIX^e siècle : les pionniers

1839: première démonstration en laboratoire de **la piles à combustible** par Sir W. Grove (4 cellules en série)

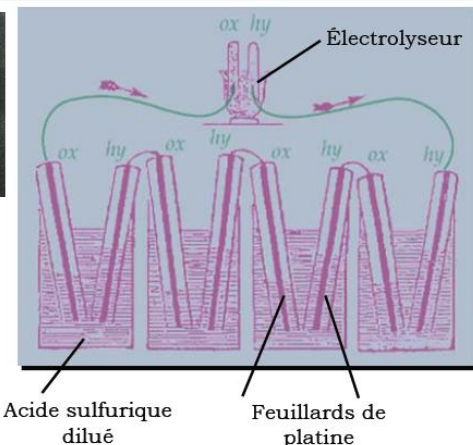
1855: première **pile à carbonate fondu** C/CaCO₃/Air (Pt ou Fe) mise au point par A.C. & A.E. Becquerel

1896: mise au point d'une **pile alcaline** C/NaOH-KOH/Air(Fe) fonctionnant à 400-500 °C et délivrant 100 mA/cm²@ 1.0 V, construction d'un stack de 100 cellules de 1.5 kW par Jacques

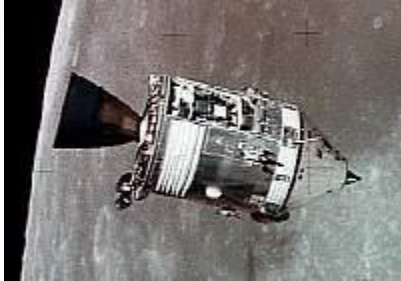
1889: première imprégnation des électrodes poreuses (diaphragmes d'amiantes) par de l'électrolyte pour étendre **la zone de triple contact** par L. Mond et C. Langer. Mise en œuvre d'électrodes jusqu'à 700 cm² → 2,85 à 3,5mA/cm²@ 0,73V

1900: développement d'un matériau conducteur à haute température : la **zircone yttrée** par Nernst et Schottky (son étudiant).

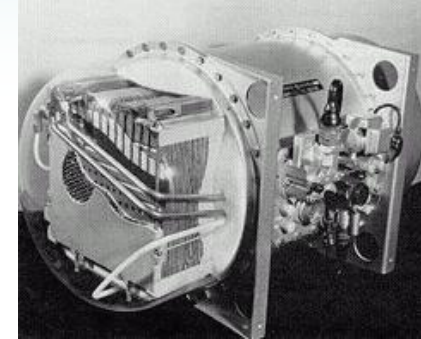
Construction d'une **pile à oxyde solide (SOFC)** utilisant cet électrolyte en 1912 (cet électrolyte reste aujourd'hui le plus utilisé en SOFC).



Au XX^e siècle : le spatial



1962-1966 :
Programme GEMINI
Pile PEMFC de 1 kW
(General Electrics)



1966-1972 :
Programme APOLLO
3 piles AFC de 1,5 kW
(International Fuel Cells)



1981-2007 :
Navette spatiale
Piles AFC de 12 kW
(International Fuel Cells)



Sources d'énergie



Pétrole



Gaz naturel



Charbon



Biomasse



Éolien



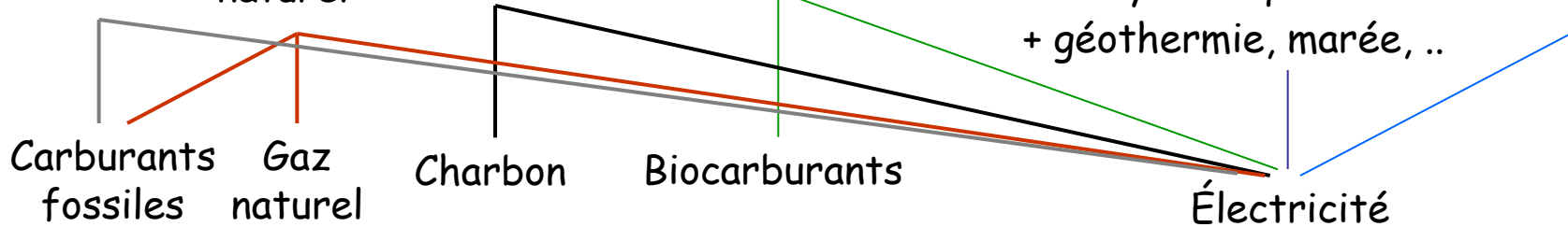
Hydraulique



Solaire



Nucléaire



Vecteurs d'énergie



Électricité



Chaudières



Moteurs

Convertisseurs d'énergie

Turbines

Sources d'énergie renouvelable



Pétrole



Gaz naturel



Charbon



Biomasse



Éolien



Hydraulique



Solaire



Nucléaire

+ géothermie, marée, ..

Carburants fossiles

Gaz naturel

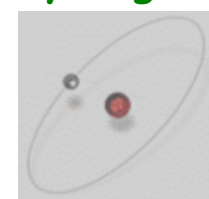
Charbon

Biocarburants, Biogaz

Électricité

Hydrogène

Vecteurs d'énergie



Chaudières



Moteurs

Turbines

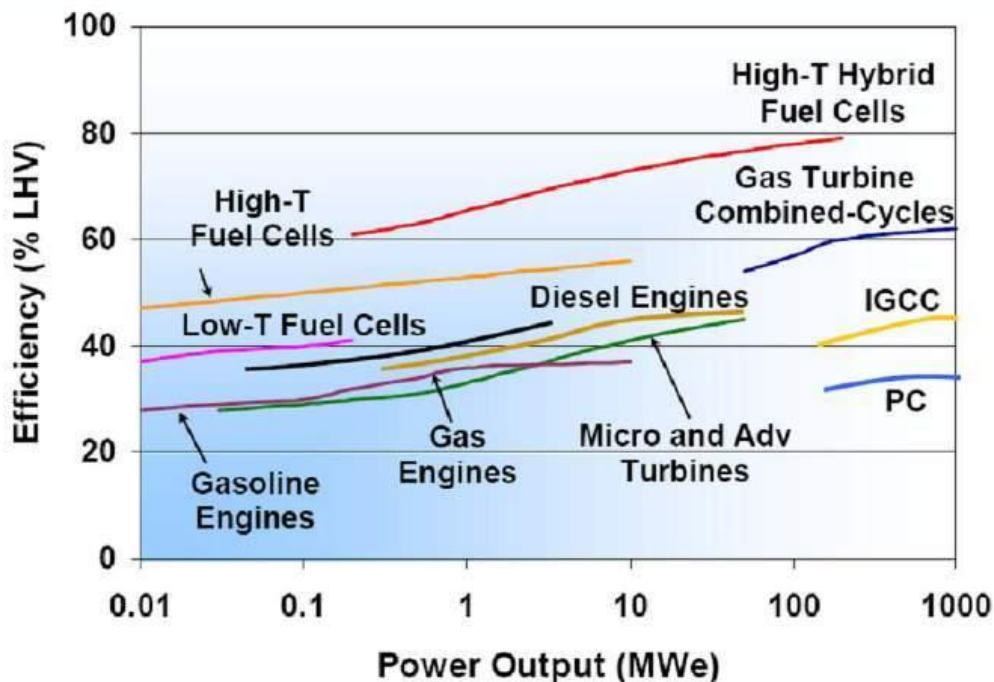
Convertisseurs d'énergie à haut rendements

Piles à combustibles

+ capture du CO₂

Les piles à combustible : des convertisseurs à haut rendement

- Les piles à combustibles sont des convertisseurs à haut rendement :



After H. Nabelek FZJuelich 2001

$$\varepsilon_{th}^{pile} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \sim \mathbf{83\% \text{ à } 95\%}$$

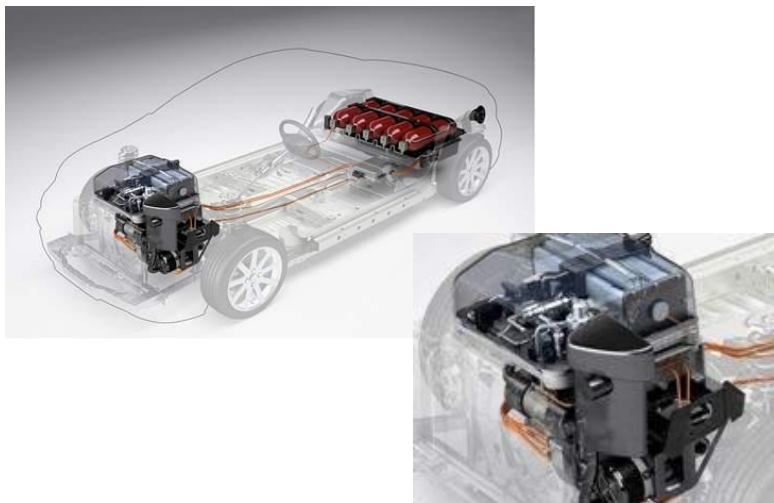
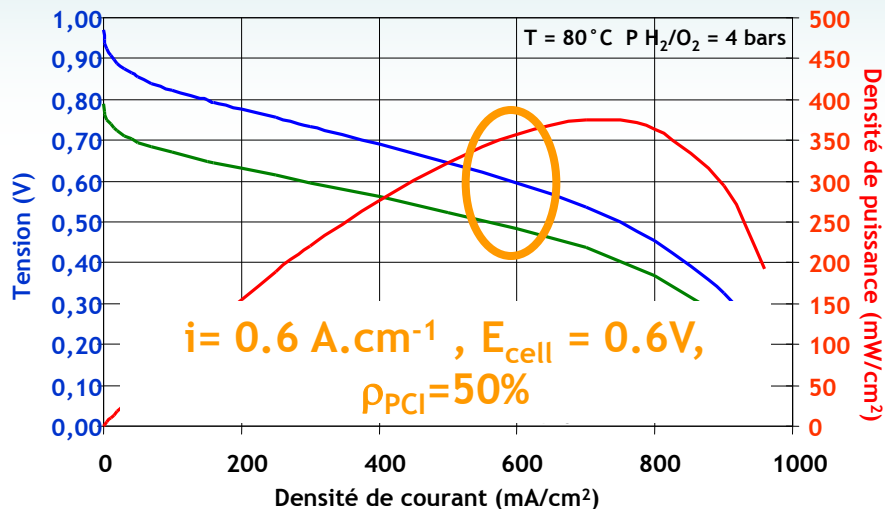
$$\varepsilon_{total}^{pile} = \underbrace{\varepsilon_{th}^{pile} \cdot \frac{E(i)}{E_{i=0}} \cdot FU \cdot \varepsilon_F}_{\geq \mathbf{40\% \text{ à } 60\%}}$$

- Dans le cas d'un moteur thermique couplé à un alternateur, le rendement théorique maximale est donné par le théorème de Carnot :

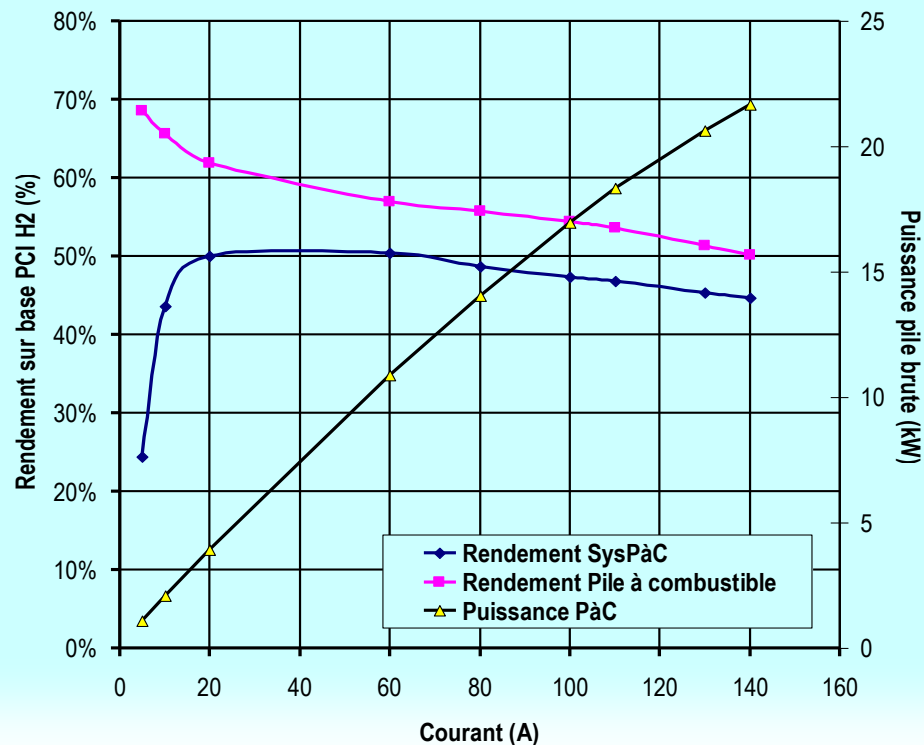
$$\varepsilon_r^{thermique} = \frac{W_{rev}}{-\Delta H_{comb}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq \mathbf{40\%}$$

Exemple : Rendement d'un système PEMFC de 20kW

energie atomique • energies alternatives



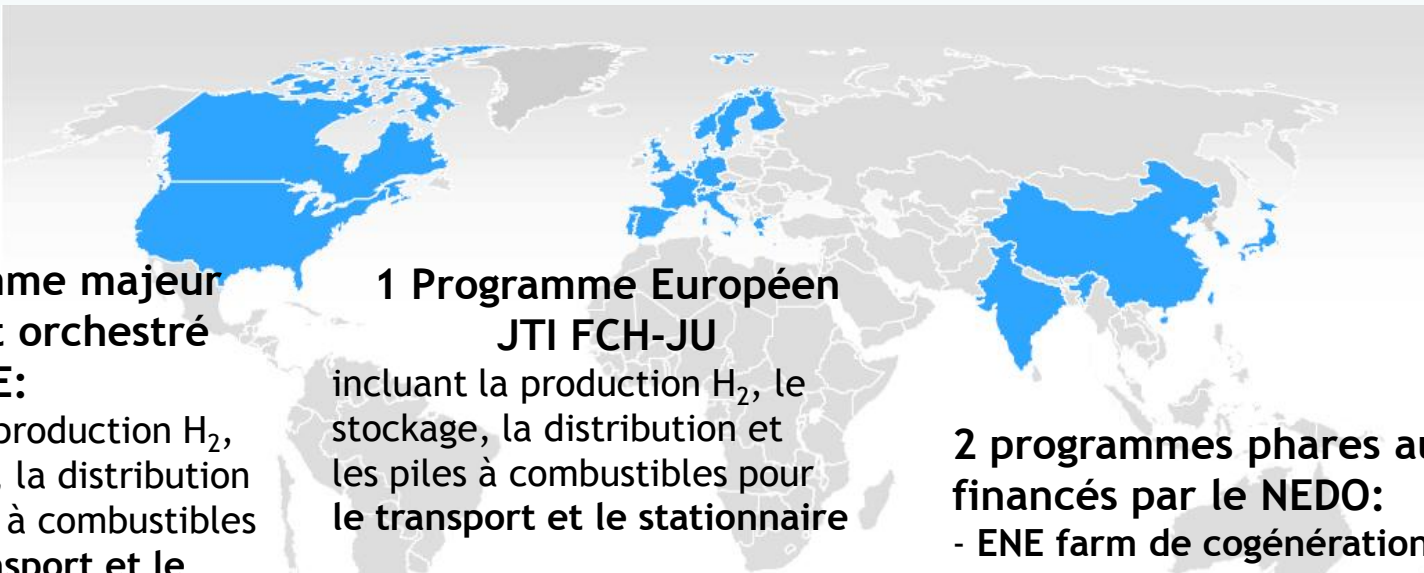
Rendement du système Fisypac :
 Constant sur la gamme de puissance
 $\rho_{\text{PCL}} \sim 50\%$



Etat de l'art international :

Le déploiement des piles à combustible une réalité dans de nombreux pays

Les programmes de déploiement des Piles à Combustible dans le monde



1 Programme majeur financé et orchestré par le DOE:
incluant la production H₂, le stockage, la distribution et les piles à combustibles pour le transport et le stationnaire

1 Programme Européen JTI FCH-JU

incluant la production H₂, le stockage, la distribution et les piles à combustibles pour le transport et le stationnaire

Des programmes nationaux:

- NIP NOW & CEP Allemagne
- Hynor en Norvège
- Scandinavian Hydrogen Pathway Initiative, Scandinavie
- Danish H₂ and FC partnership
- *H2E en France*

2 programmes phares au Japon financés par le NEDO:

- ENE farm de cogénération domestique de déploiement de syst. de micro-cogénération domestique PEMFC (~1 kWe et 1.4 kWth installées chez des particuliers depuis 2009)
- **JHFC mobility:** déploiement de 60 véhicules hydrogène et de 15 stations service H₂ avec 8 constructeurs participants

Programme du DOE : des démonstrations pour toutes les applications pertinentes

Fuel Cells - Where are we today?

Fuel Cells for Stationary Power, Auxiliary Power, and Specialty Vehicles

The largest markets for fuel cells today are in stationary power, portable power, auxiliary power units, and forklifts.

~75,000 fuel cells have been shipped worldwide.

>24,000 fuel cells shipped in 2009 (> 40% increase over 2008).

Fuel cells can be a cost-competitive option for critical-load facilities, backup power, and forklifts.



Fuel Cells for Transportation

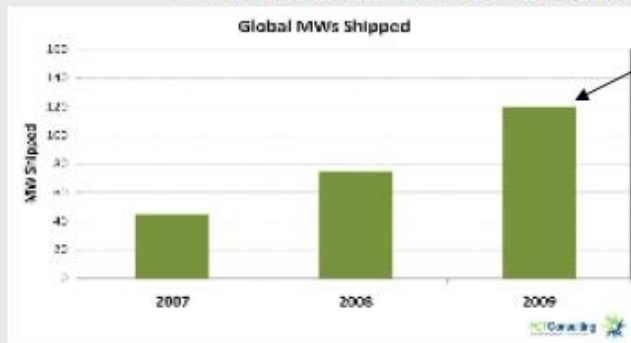
In the U.S., there are currently:

- > 200 fuel cell vehicles
- ~ 20 active fuel cell buses
- ~ 60 fueling stations

Sept. 2009: Auto manufacturers from around the world signed a letter of understanding supporting fuel cell vehicles in anticipation of widespread commercialization, beginning in 2015.



Increase in Fuel Cell Sales



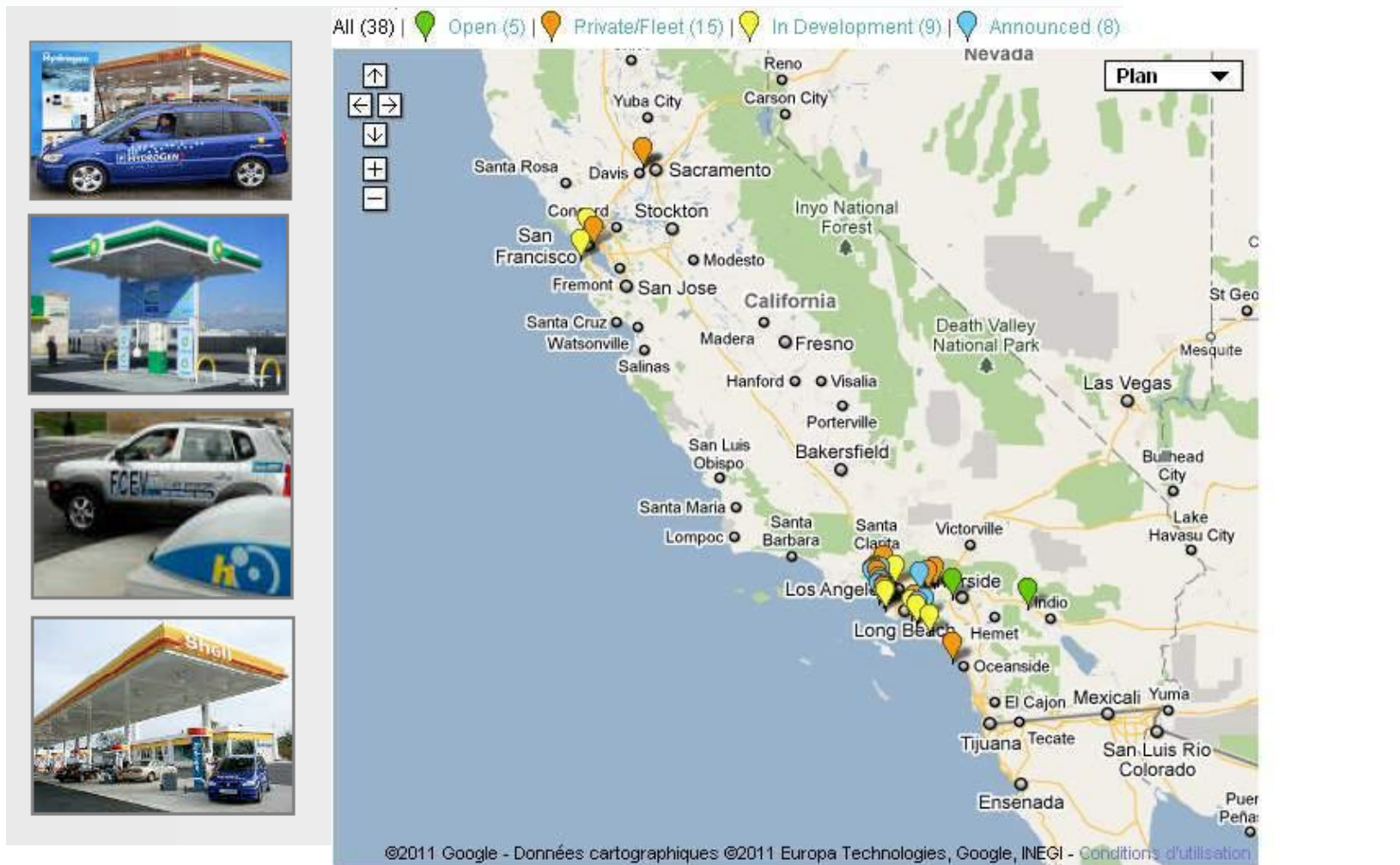
Significant increase in MW shipped in 2009.



Application transport: une priorité du DOE avec le soutien des états (Californie)

energie atomique • énergies alternatives

→ Intégration de Piles à combustible PEMFC + hybridation batteries + stockage H2 hyperbare





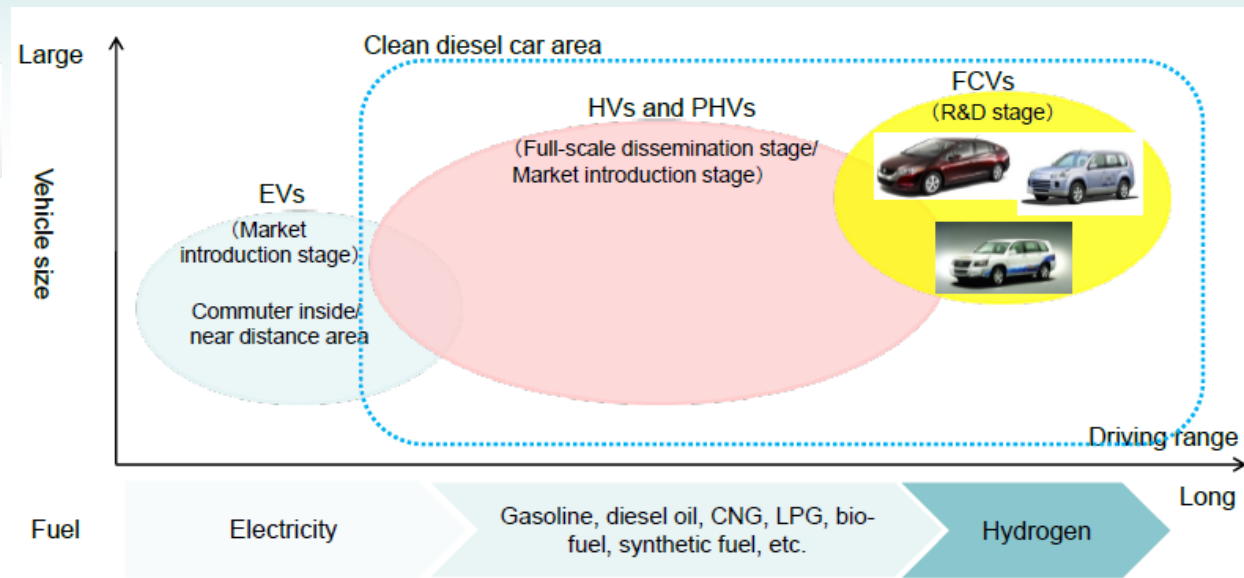
Au Japon : Effort majeur sur le transport et la cogénération domestiques

energie atomique • énergies alternatives



Programme de démonstration 2002-2010

→ Commercialisation FCVs annoncée pour 2015



Residential fuel cell systems commercialized in 2009.

- 0.7–1.0 kW PEFC + heat recovery (CHP)
- Three manufactures
- Subsidization program initiated

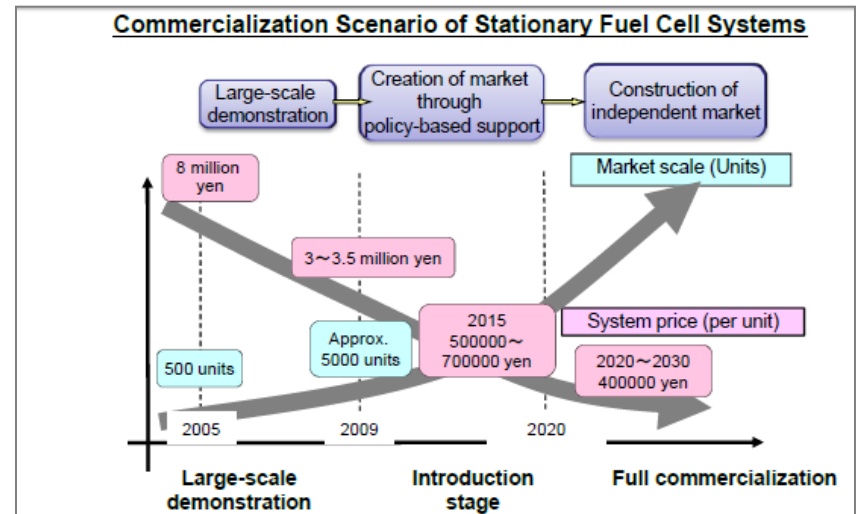
1/2 of users' costs (system + installation) up to 1.4M JPY

Over 5,000 units were offered (as of Mar. 2010)

(3,307 by demonstration project in 2004-2008)



“ENE-FARM” - The unified logo for Residential Fuel Cells



En Europe : l'Allemagne affiche une politique très volontariste

Preparing Hydrogen and Fuel Cell Markets:
National Innovation Programme (NIP)

Politics		Industry
BMVBS / BMWi / BMBF / BMU		
500 million € for demonstration	+ 200 million € for R&D	+ 700 million € Co-payment from industry



CEP : 2008 - 2016
 ↗ 50 FCVs
 ↗ refuelling stations
 Corridor Berlin Hamburg

Transportation 54% *

- Includes H₂ production and infrastructure
- Expanding vehicle fleets and hydrogen infrastructure starting from key regions

95 projects
 Funding: € 229 million
 (BMVBS, Jan.2011)

Stationary Applications 36% *

- FC micro CHP for residential use
- Industrial FC gensets for CHP and trigeneration

Special Markets 10% *

- IT, telecommunications
- Logistics, leisure and tourism markets

* Planned distribution according to National Development Plan v 2.1.



Horizon Hydrogen Energy (H2E) program



- Europe
- 2009-2015
- Total budget: 190 million €
- Funding from French Oseo
- Objectives:
 - ✓ Development of **competitive** solutions for hydrogen **early markets**
 - ✓ Fully **dedicated hydrogen supply chain**
 - ✓ **Commercialization** of global hydrogen energy offers



Markets



Technologies

H2 supply chain



Fuel cell systems



Supporting activities

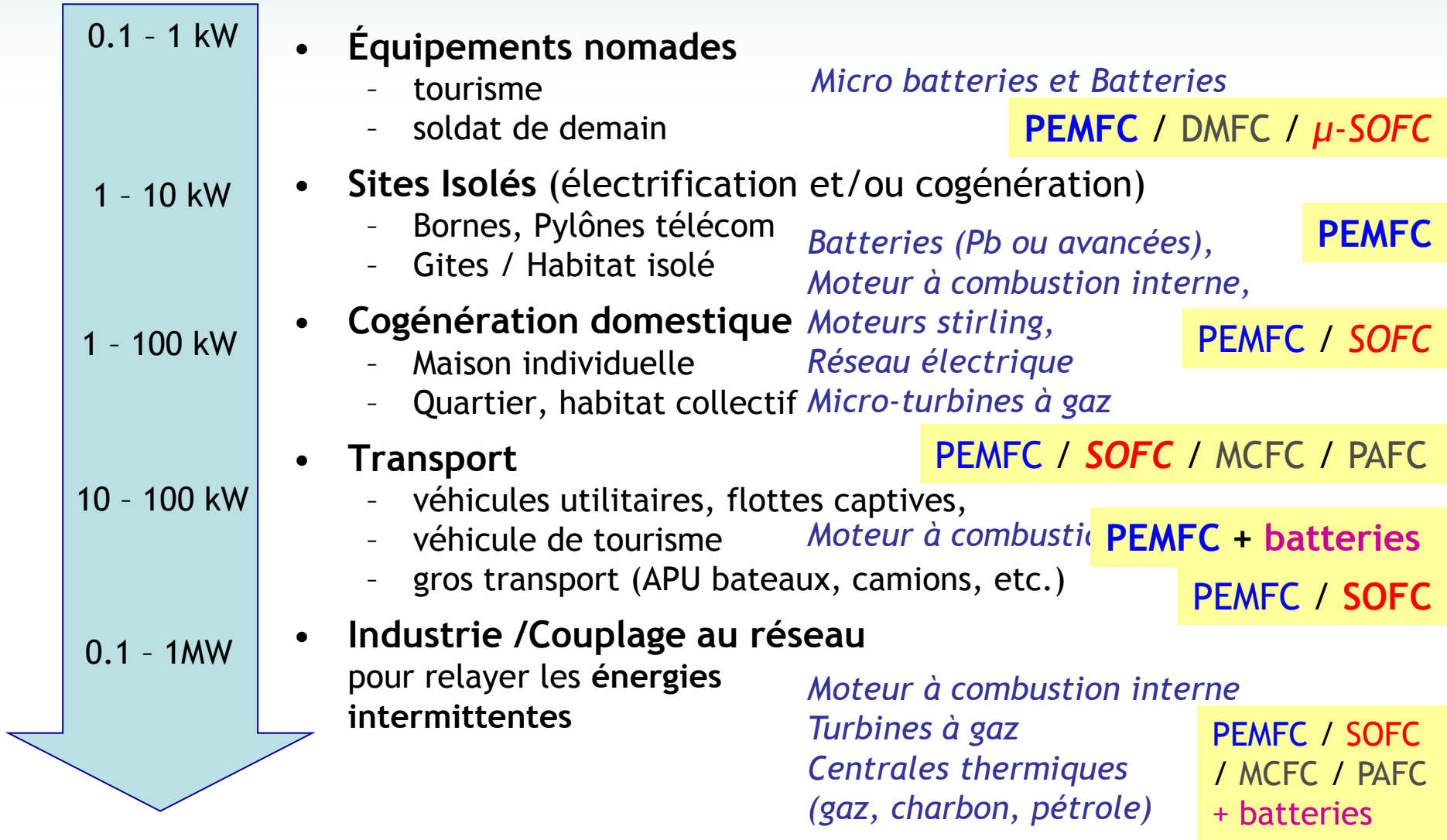
Regulations



Social acceptance



**Quelle technologie pour quelle application ?
Quels verrous à lever ?**



- **Filière Hydrogène à faible empreinte carbone à créer** (par électrolyse avec électricité EnR, depuis la biomasse, par procédés photo-induits, etc.)
- **Infrastructure de distribution d'hydrogène (PEMFC) très insuffisante voire inexistante**
- **Règlementation de l'« hydrogène - énergie » à créer et à harmoniser** entre les pays
- **Limitations techniques des piles à combustible**

- **Coût à ↓**

- Diminuer la quantité de Pt dans les PEMFC (objectif DOE 2020 $0,2 \text{ g}_{\text{Pt}}/\text{kW}$) tout en le fixant à son support

- **Durabilité à ↑**

- Objectif stationnaire 40 000 à 60 000 h pour le transport 5 000h

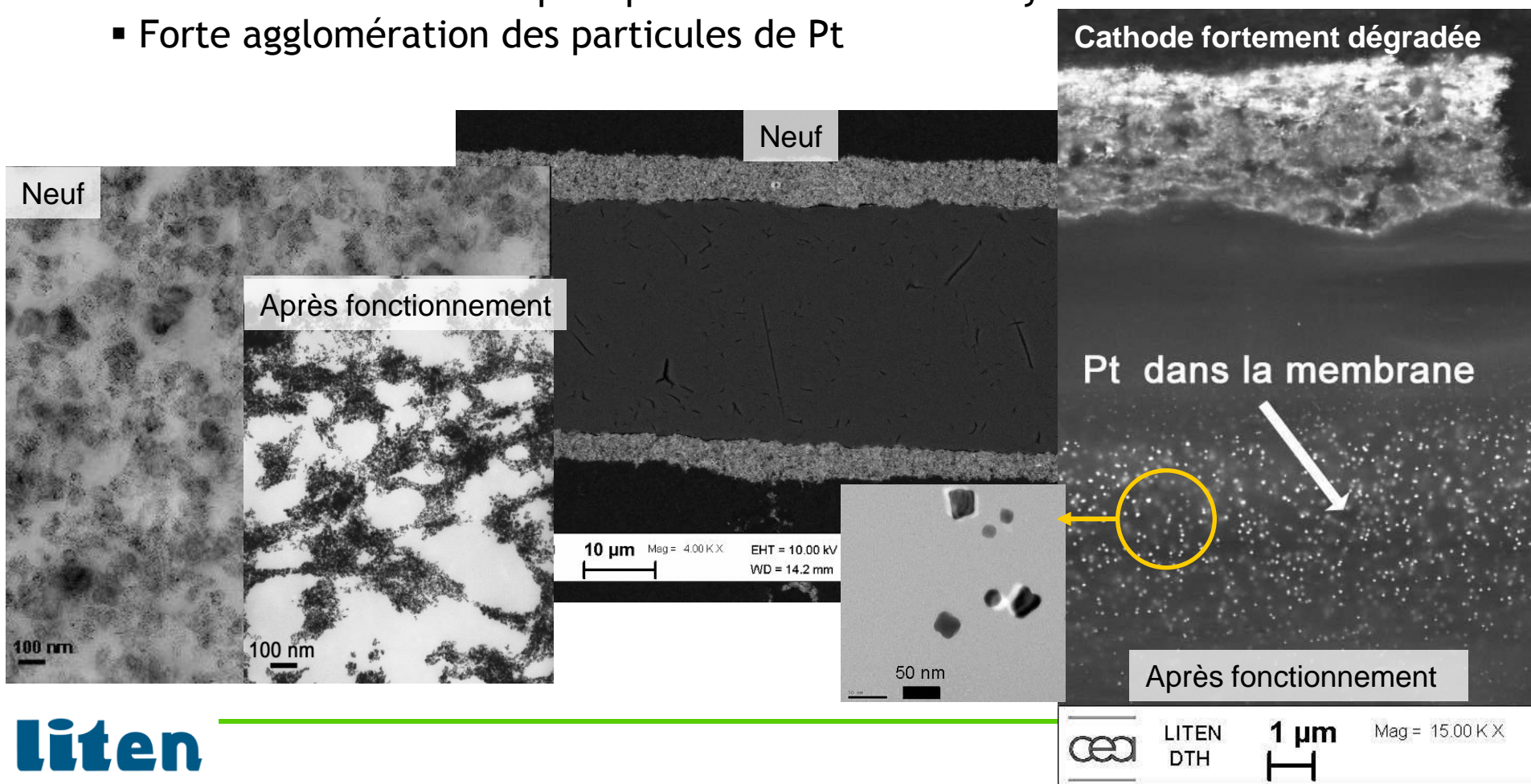
- **Fiabilité à ↑**

- Tolérance aux perturbations pour valoriser H_2 industriel ou issu de la biomasse
- PEMFC : durée de fonctionnement T° - humidité à ↑ ;
- SOFC : durée de vie à ↓ et tolérance aux cycles thermiques à ↑

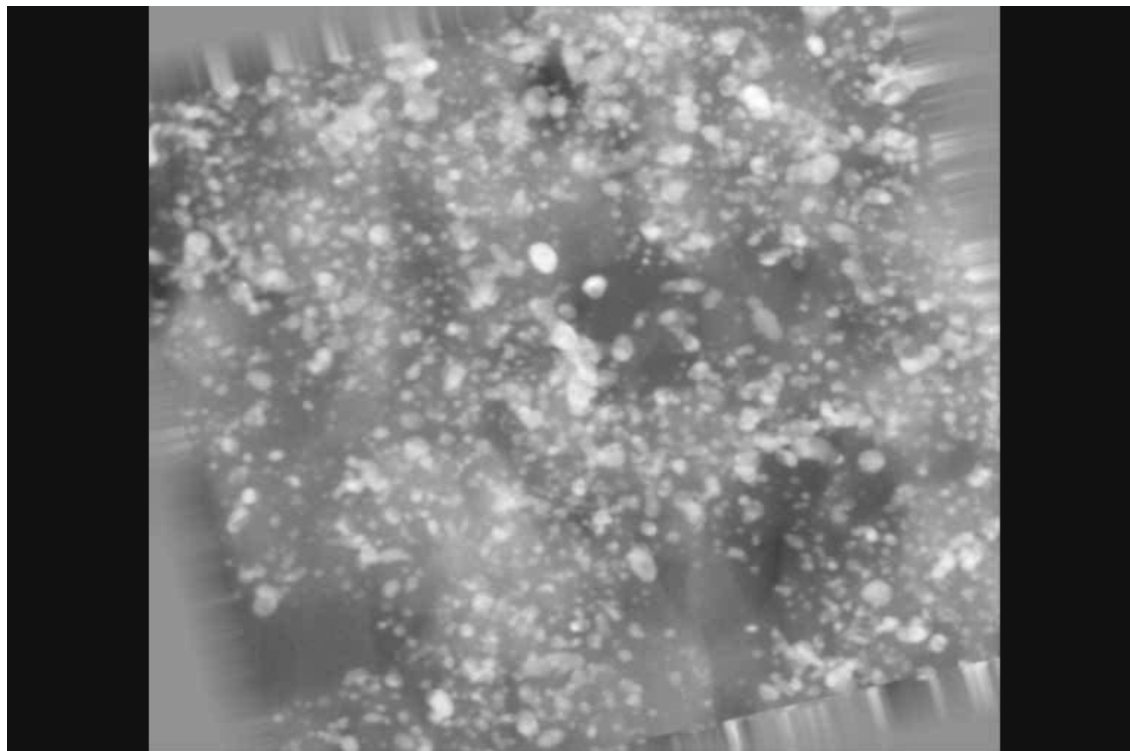
Recherches matériaux, catalyseurs, interfaces, réactivité.....

➤ Compréhension des mécanismes de dégradation de la couche catalytique (cathode) :

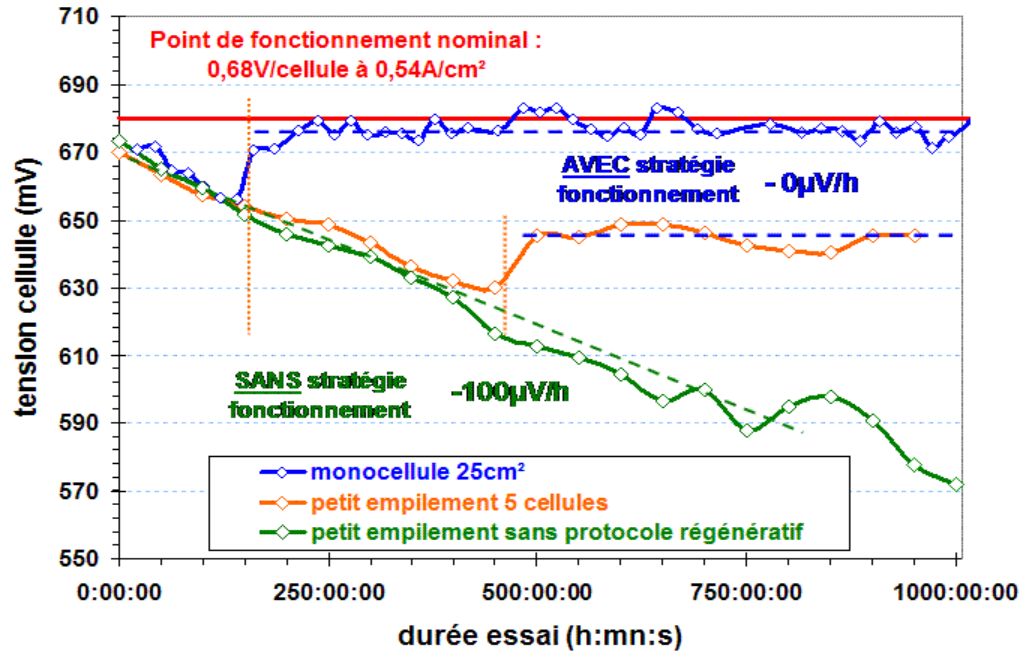
- Corrosion du carbone
- Dissolution du Pt et re-précipitation dans l'électrolyte
- Forte agglomération des particules de Pt



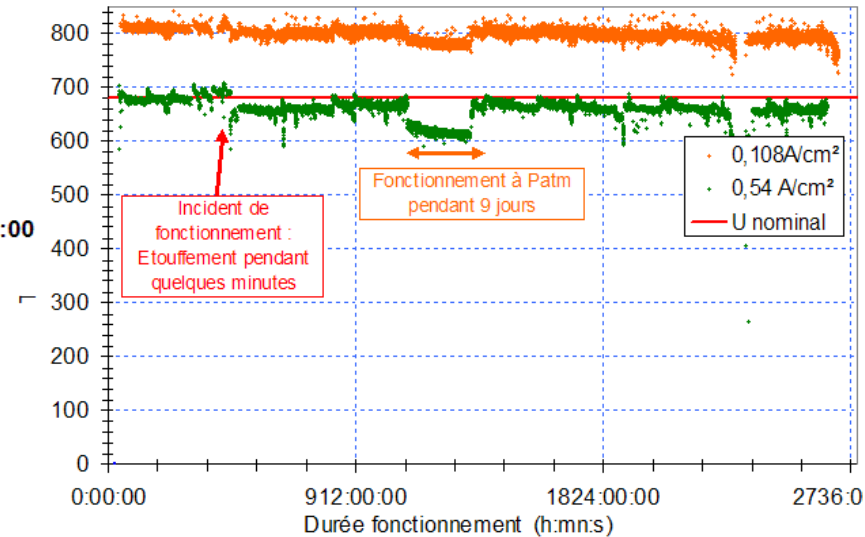
Tomographie Electronique d'une cathode après test



⇒ Mise au point d'un protocole de fonctionnement avec une phase de « régénération » et validation sur des composants commerciaux,



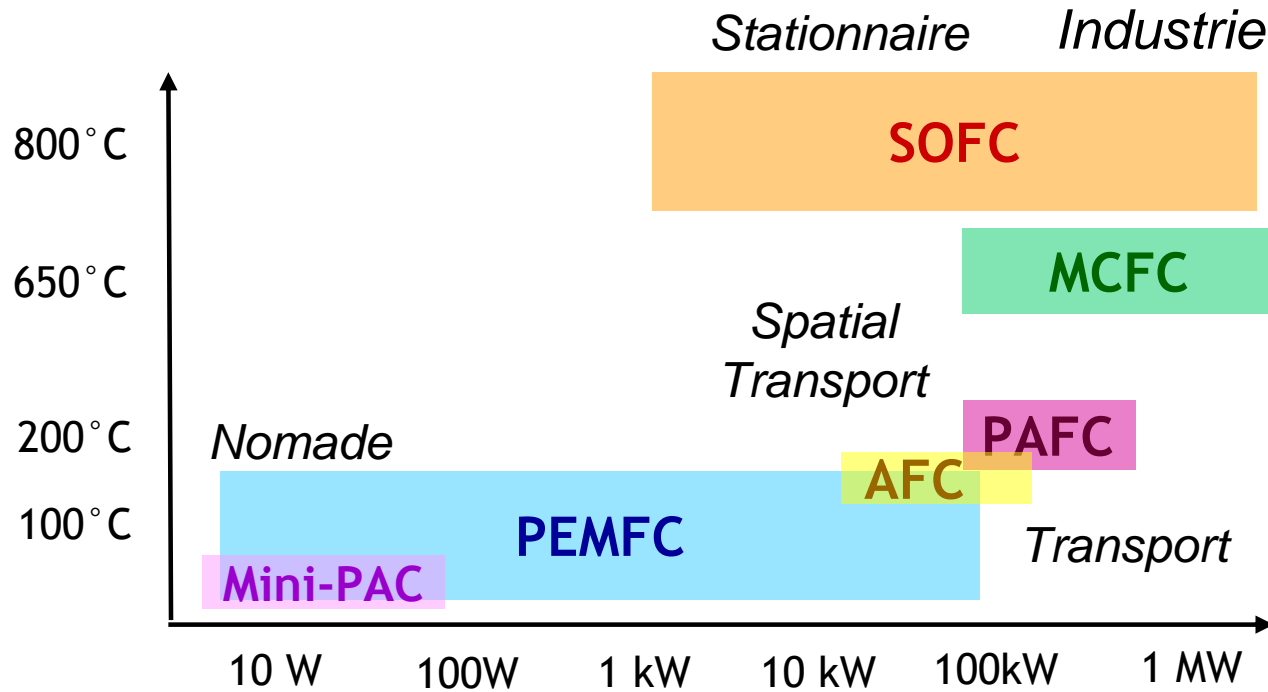
→
Durée de vie en cycles
marches arrêt ~3000hrs



- Les piles à combustible sont **des convertisseurs d'énergie à haut rendement** qui ont leur place dans le paysage énergétique actuel
- **Pas de solution miracle !**
 - Les PEMFC et les SOFC sont jugées les plus prometteuses
- **Pas de solution unique !**
 - Pour le transport elle sera associée aux batteries....
- Pas de réelle pertinence sans **un combustible à faible empreinte C !**
- Les principaux verrous au déploiement des piles à combustible sont **leur coût / solutions existantes et l'absence d'infrastructure H₂ et de réglementation**
Leur durabilité / fiabilité reste à améliorer....
- En perspective on étudie aujourd'hui les piles à combustibles pour récupérer le CO₂ émis par combustion (centrales thermiques), en fonctionnement réversible couplé aux énergie intermittentes, etc.

Merci de votre attention

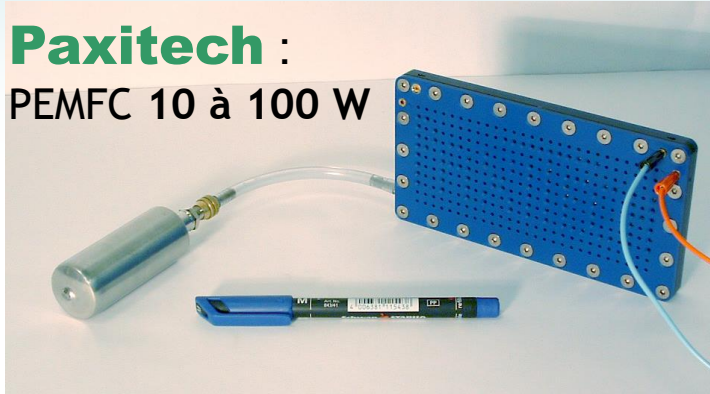




Des acteurs nationaux sur toute la gamme de puissance

energie atomique • energies alternatives

Paxitech :
PEMFC 10 à 100 W



Module PEMFC de 20 kW pour applications anaérobie et stationnaire

HELION
FUEL CELL MAKER

Systemes stationnaires de 20 à 200 kWe



axane

Systeme PEMFC de 0,5 à 10 kW (1 à 2 modules) pour :

- antennes ou relais Télécom
- site isolé (chalet, sites dangereux, difficile d'accès...)
- éclairage de sites critiques

Auxipac 350 W



Mobixane
2,5 kW



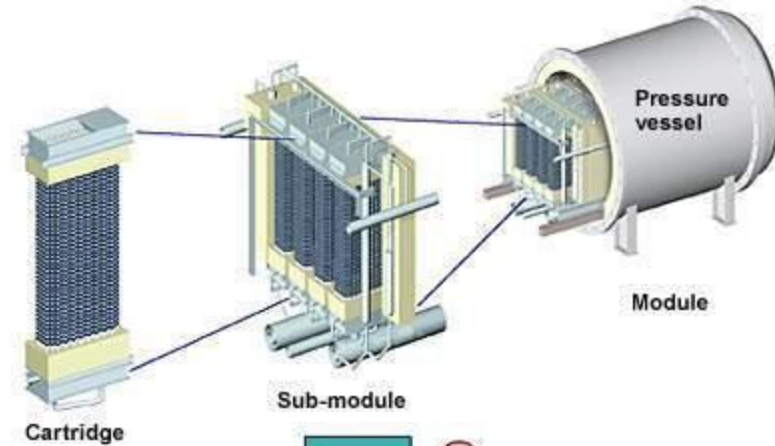
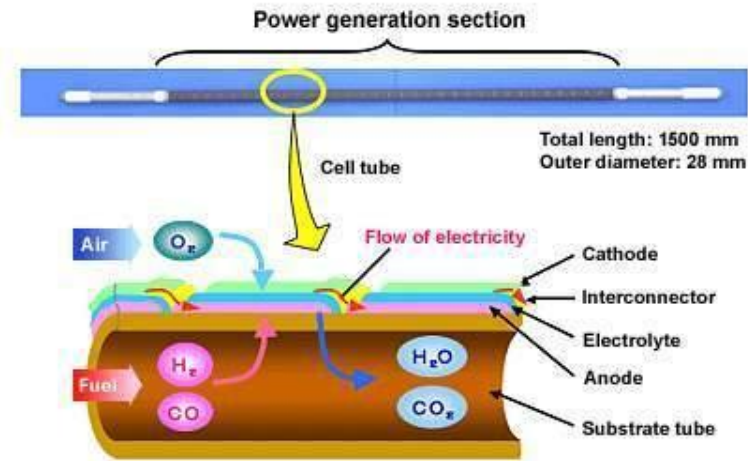
La Honda FCX Clarity (autonomie 240 miles) est proposée en leasing aux USA et au Japon (pour 600 \$ par mois sur deux ans). Quelques centaines de prototypes sur les routes.... dont deux qui roulent en Europe depuis sept. 2009.



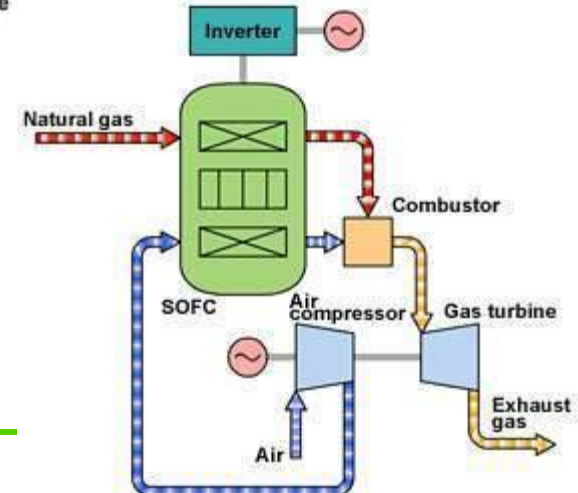
Les SOFC à géométrie tubulaire - GT

energie atomique • énergies alternatives

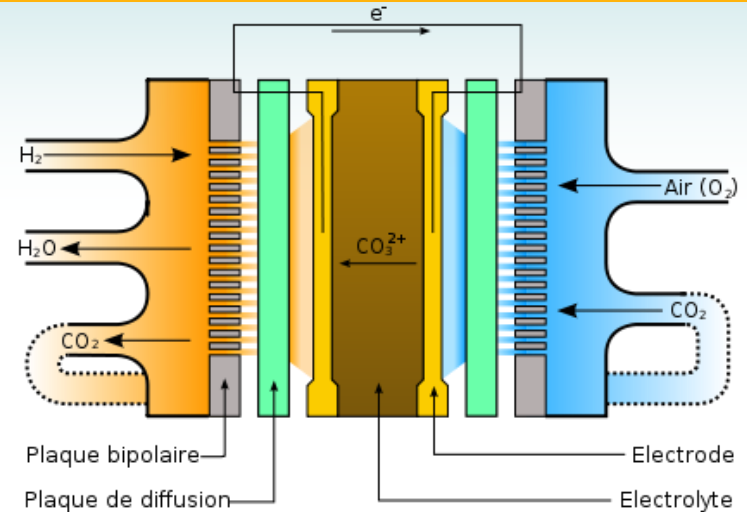
- Technologie céramique (électrolyte ZrO_2 stabilisée)
- T~ 600 à 1000 °C (→ cogénération)
- Fonctionne au gaz nat et au biogaz
- Tolérance aux impuretés (soufre)
- Couplage avec une turbine à gaz ($\rho_{el} \geq 70\%$)
- ☹ Densité de puissance faible, collectage du courant, transitoires lents



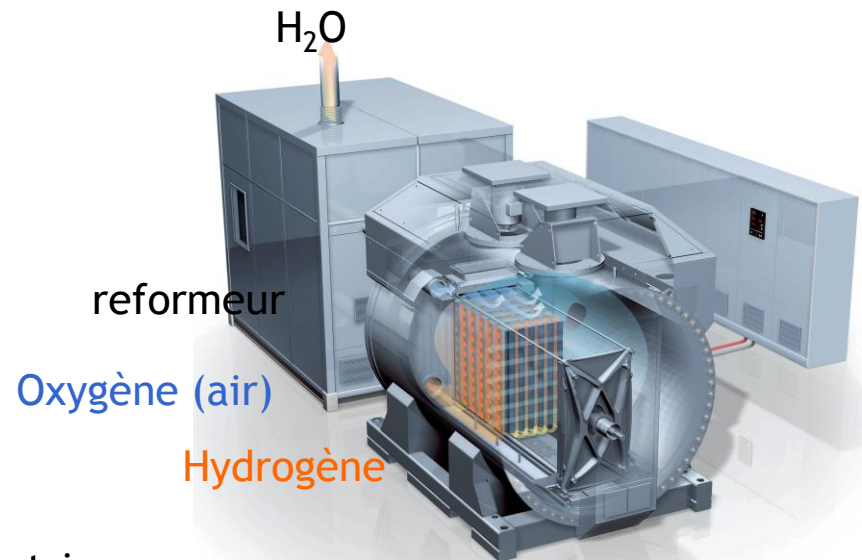
MHI 200 kilowatt
Class Combined
Cycle System
3000 h - ρ_{el} 52%



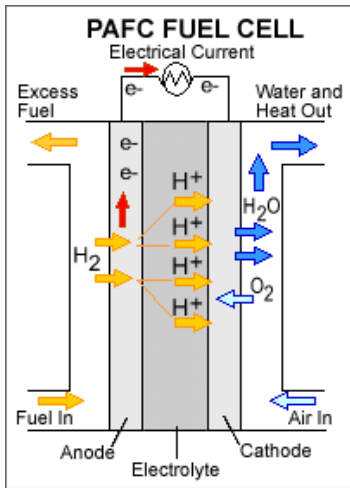
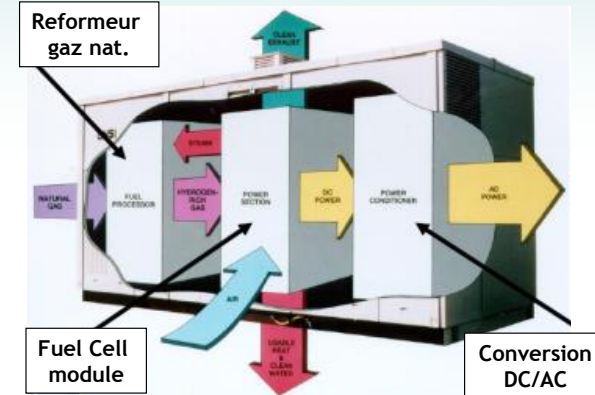
- **Technologie sels fondus** (électrolyte céramique poreuse imprégnée de carbonates fondus, électrodes alliages Ni)
- **T~600 à 700 °C** → cogénération
- Fonctionne au **gaz nat** et au **biogaz**
- $\rho_{\text{total}} \sim 80\%-85\%$
- ☹ **Densité de puissance faible, transitoires lents, corrosion des électrodes,**



Pile Cella (MTU)
 Porte de Brancion depuis 2006
 180 kW thermiques 220 kW électriques



- **Technologie « acide phosphorique »**
(électrolyte H_3PO_4 dans une matrice de teflon + fibres SiC, électrodes carbone poreux, catalyseur Pt)
- **T~ 150 à 200 °C** → cogénération
- Fonctionne à l'hydrogène reformé
- $\rho_{total} \sim 85\%$
- ☹ Fuite d'acide, coalescence des catalyseurs, coût ?



- **Technologie « solution alcaline »**
(électrolyte KOH_{sol} dans une matrice poreuse (amiante), composants bas coût et remplaçables)
- $T \sim 50$ à 200 °C \rightarrow cogénération possible
- Fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène
- $\rho_{\text{el}} \sim 60\%$ dans l'espace
- ☹ Empoisonnement par le CO_2

