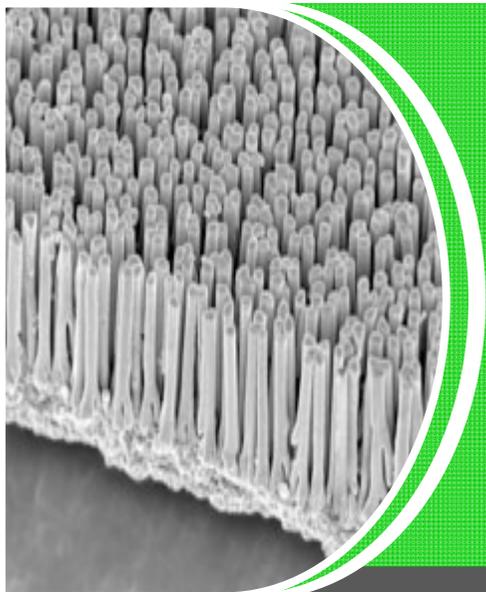




COLLÈGE  
DE FRANCE  
— 1539 —

Chaire **Développement durable**  
**Environnement, Énergie et Société**

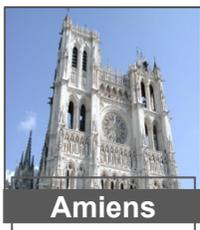
Chaire annuelle – Année académique 2010-2011



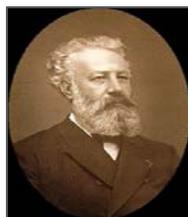
# Piles à combustible et les différentes filières

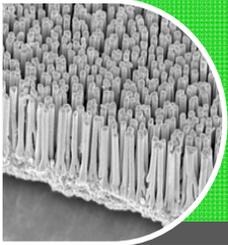
9 Mars 2011

Prof. Jean-Marie Tarascon

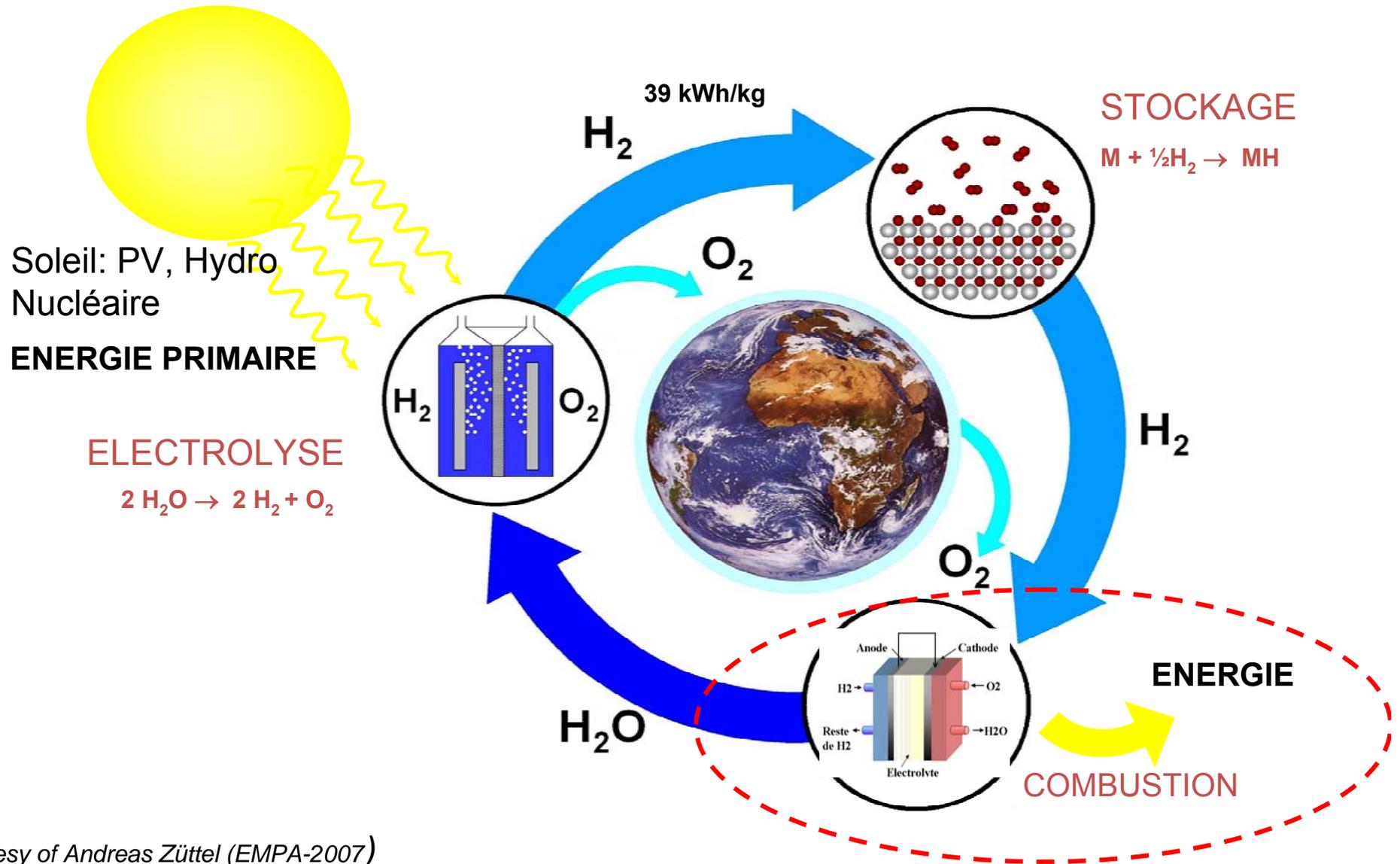


Amiens

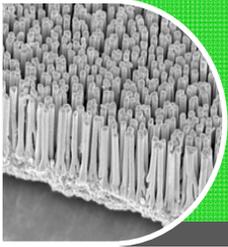




# CYCLE DE L'HYDROGÈNE POUR UN DEVELOPPEMENT DURABLE



With the courtesy of Andreas Züttel (EMPA-2007)



# Le vecteur hydrogène-pile à combustible: fortement poussé par les USA

➤ "Tonight I am proposing \$ 1.2 billion in research funding so that America can lead the world in developing, **hydrogen-powered automobiles**"

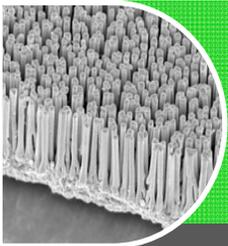
President Bush, State of the Union address, January 28, 2003

➤ Advanced energy initiative is focussed on three promising ways to reduce gasoline consumption. One is increasing the use of ethanol, another is **improving hybrid behicles** and finally, one is **developping hydrogen technology**.

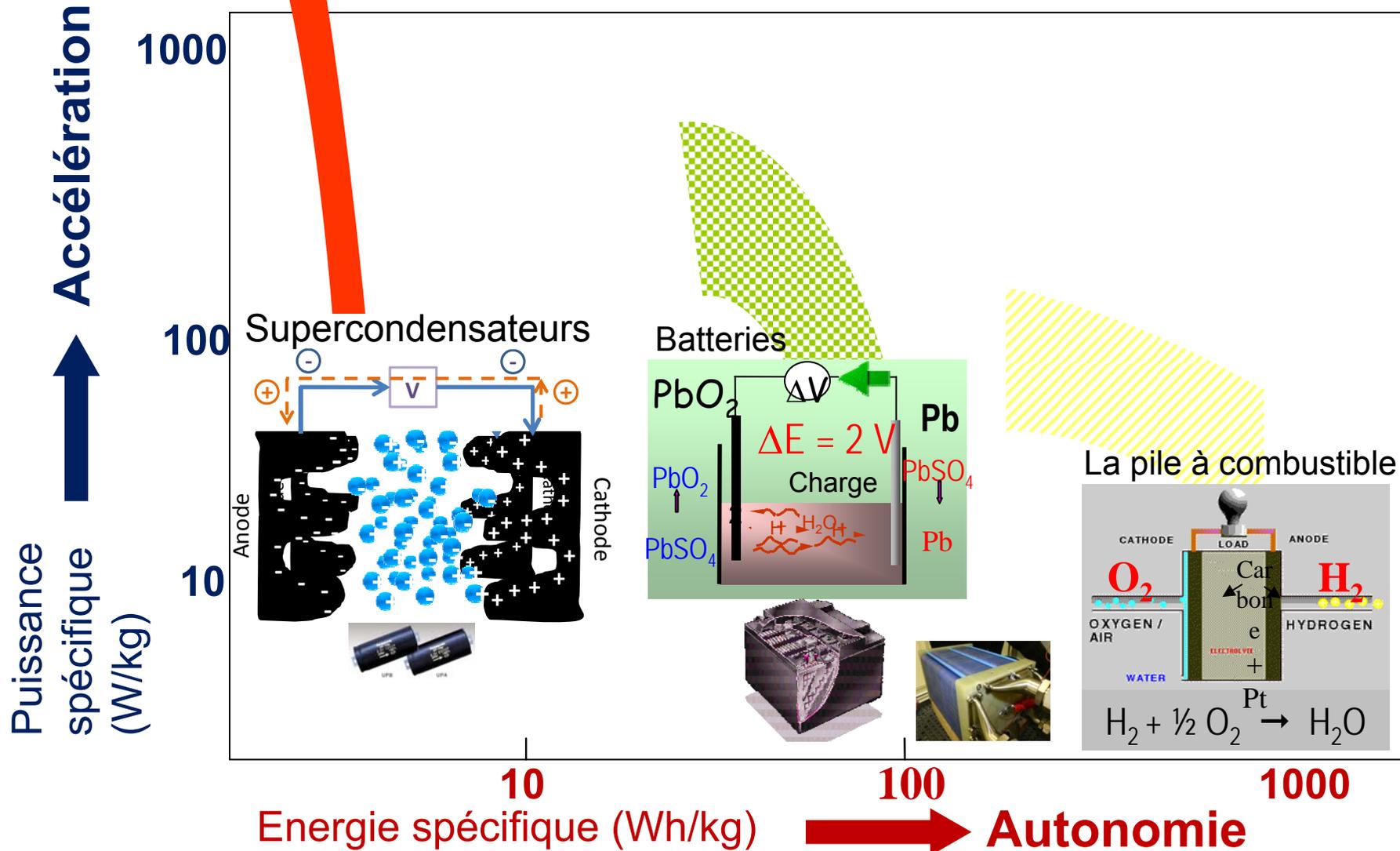
Avril 25, 2006: President Bush speech

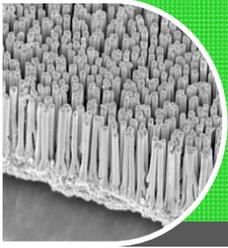
➤ "I want **more station and fuel cell vehicles than exist today**. "I am hungry" said the governor. "I want more cars, more stations, and not just in California. I think Washington has to get with it"

May 28, 2009 (ENS)- Governor Arnold Scharzeneger



# Pile à combustible vis-à-vis des autres Dispositifs électrochimiques





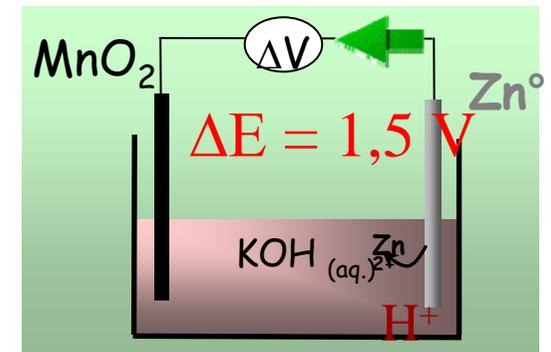
# Qu'est ce qu'une pile à combustible ?

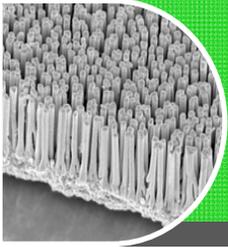
Une pile à combustible transforme directement l'énergie chimique en énergie électrique via une réaction redox comme une pile classique



## DIFFERENCE PAR RAPPORT A UNE PILE CLASSIQUE

- Alimentation continue en combustible:  $H_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ , ...  
en comburant:  $O_2$ , air...
- Electrodes comprenant des matériaux catalytiques (Pt, Ni, Pd, Ag, ...)
- Densités d'énergie très élevées (> quelques kWhr/kg)
- Système non polluant ( $H_2O$ , ...)





# PLAN DE L'EXPOSE

## ➤ **Bref historique des piles à combustible**

### ➤ **Fondamentaux de la pile à combustible**

- Comment ça fonctionne (thermodynamique-cinétique)

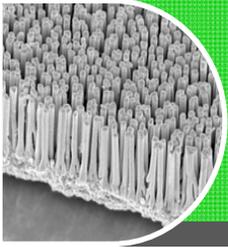
### ➤ **Les différentes filières de PAC**

- État de l'art, matériaux aspects et limitations
- Les tendances

### ➤ **Applications**

- Quels systèmes pour quelles applications

### ➤ **Conclusions**



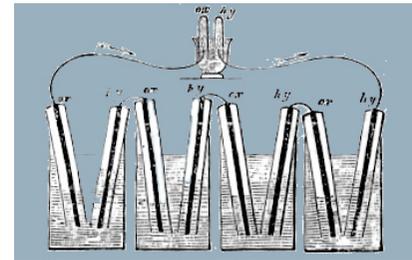
# HISTORIQUE DE LA PILE A COMBUSTIBLE

➤ **1802: Sir H. Davy:** (1778-1829) → électrolyse

➤ **1838: Christian Friedrich Schoenbein:** (1799-1869) → électrolyse inverse



➤ **1839: Sir W. Grove** (1811-1896) → « Grove cell »

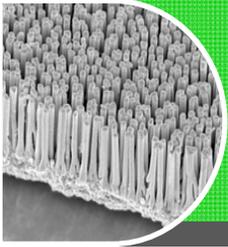


➤ **1889: L. Mond et C. Langer** → Introduction de catalyseurs (Noir de Pt)

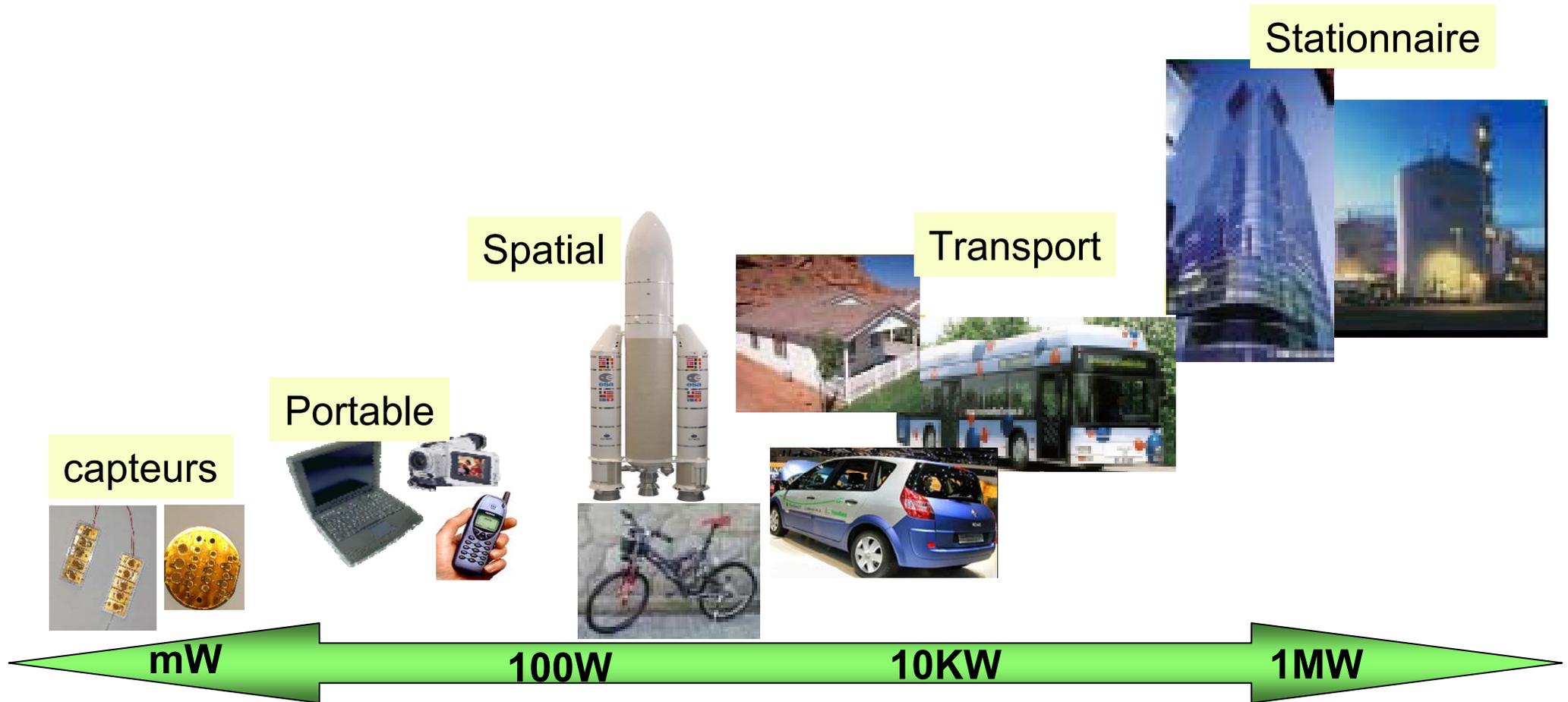
➤ **1953: F.T. Bacon** → Construction de la première pile pratique (6kW)

➤ **1960 - ...** Les piles connurent leurs premières applications

↪ Programmes spatiaux: Gemini (1963), Apollo (1968), ect ..

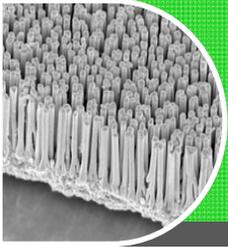


# Les PACS: Différents types d'applications



Domaines d'énergies différents

Différents systèmes  
Différents matériaux



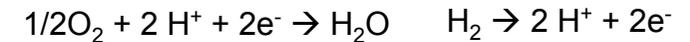
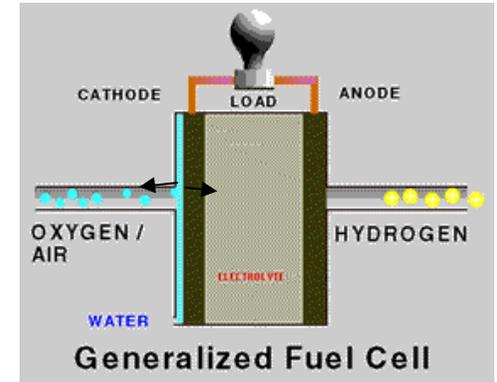
# Aspects thermodynamiques



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -nF\Delta E$$

$$\Delta G_r = -237,1 \text{ kJ/Mole}, \Delta H_r = -285,8 \text{ kJ/mole}$$

Energie chimique  
↓  
Energie électrique



➤ **Rendement**

$$\eta = \frac{\Delta_r G_{P,T}}{\Delta_r H_{P,T}} = \frac{\text{Energie utilisable (pile)}}{\text{Energie produite par la combustion de H}_2 + \text{O}_2}$$

$$\eta_{\text{idéal}} = \frac{\Delta_r G^\circ_{298\text{K}}}{\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}} = \frac{-237,1}{-285,8} = 0,83 \quad \Rightarrow \quad \eta_{\text{réel}} = 0,83 \cdot \frac{V_{\text{réel}}}{V_{\text{idéal}}}$$

$$V_{\text{idéal}} = \Delta E^\circ = 1,229 \text{ V} \quad (1\text{bar}, 298\text{K})$$

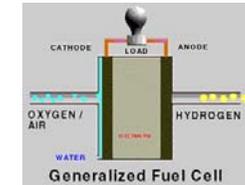
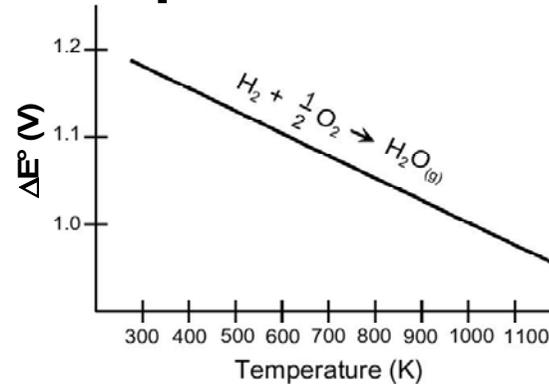
$$\eta_{\text{réel}} = 0,83 \times \frac{V_{\text{réel}}}{1,229} = 0,675 \times V_{\text{réel}}$$

# Aspects thermodynamiques: Suite

## Rendement en fonction de la température

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -nF\Delta E$$

$$\Gamma_{\text{réel}} = 0.675 V_{\text{réel}}$$



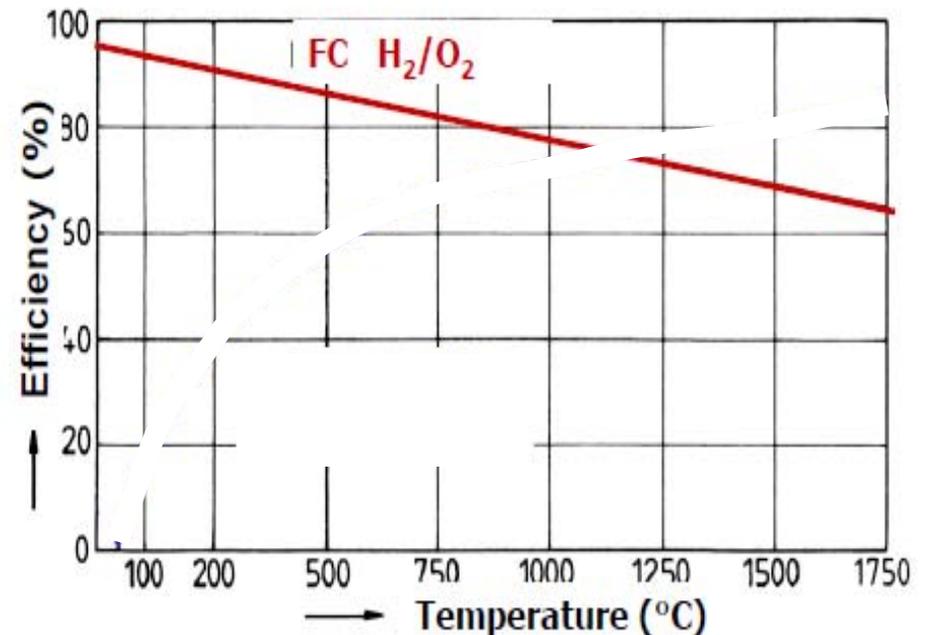
## Moteurs thermiques

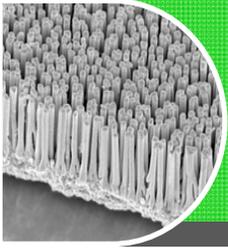


RENDEMENT CARNOT

$$\Gamma = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Moteur thermique  $\eta = 20$  à  $30\%$





# PAC vis-à-vis d'autres générateurs électriques ou thermiques

## Rendement énergétique

### Générateur électrochimique

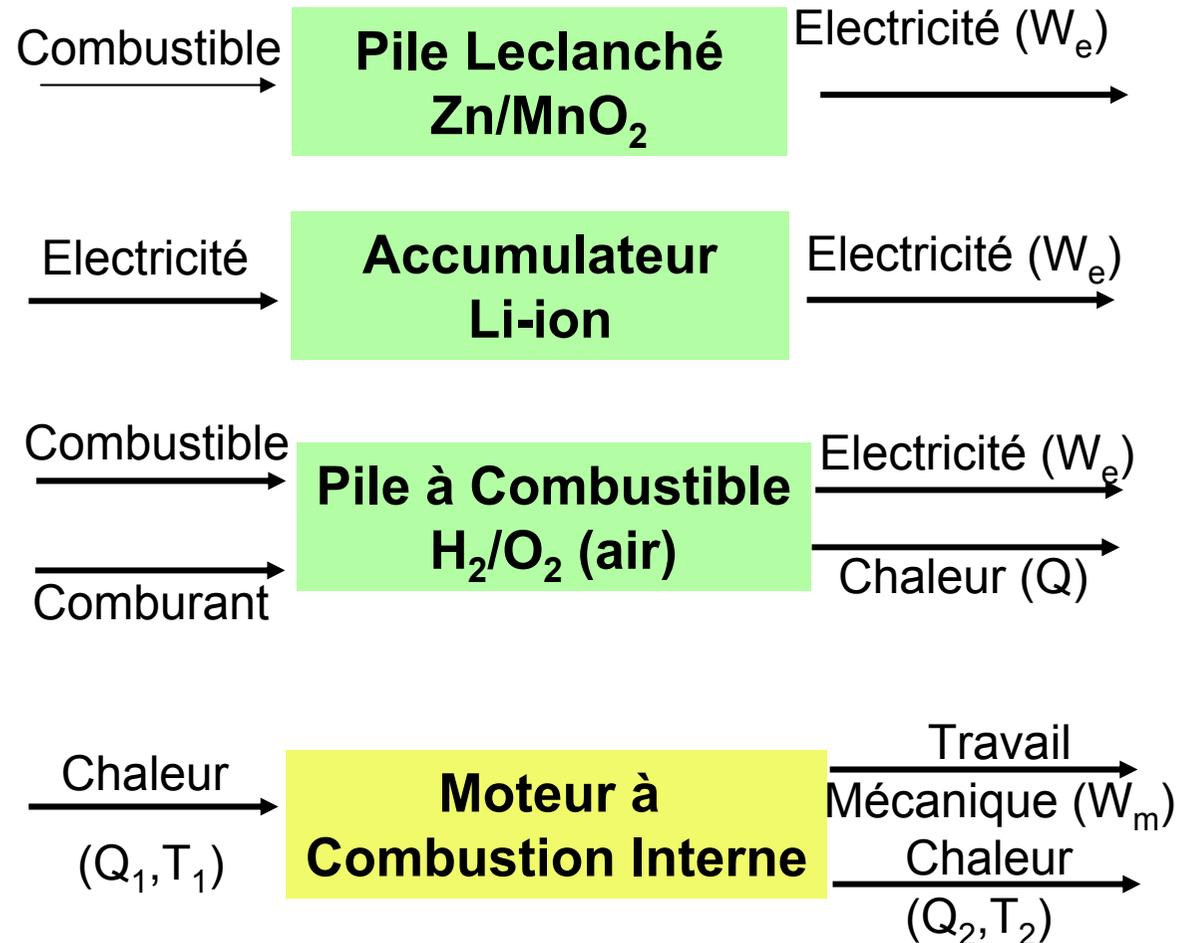
$$\eta = \Delta G / \Delta H$$

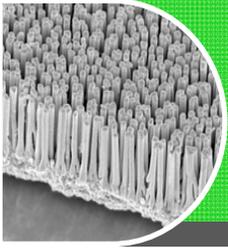
- Batteries  $\eta_{\text{prat.}} \geq 80\%$
- Piles à combustible  $\eta_{\text{prat.}} \sim 40 \text{ à } 60 \%$

### Machine thermique (Carnot)

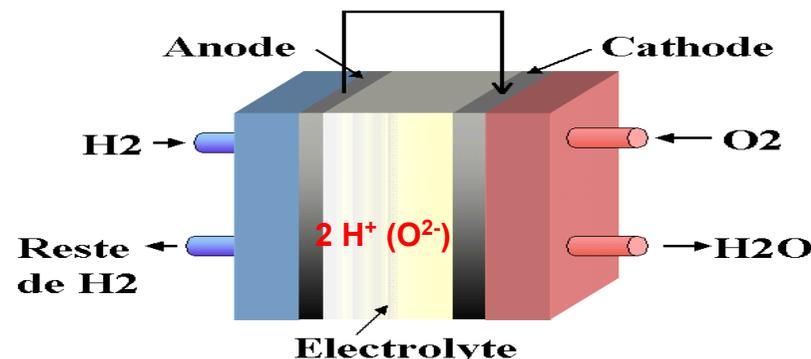
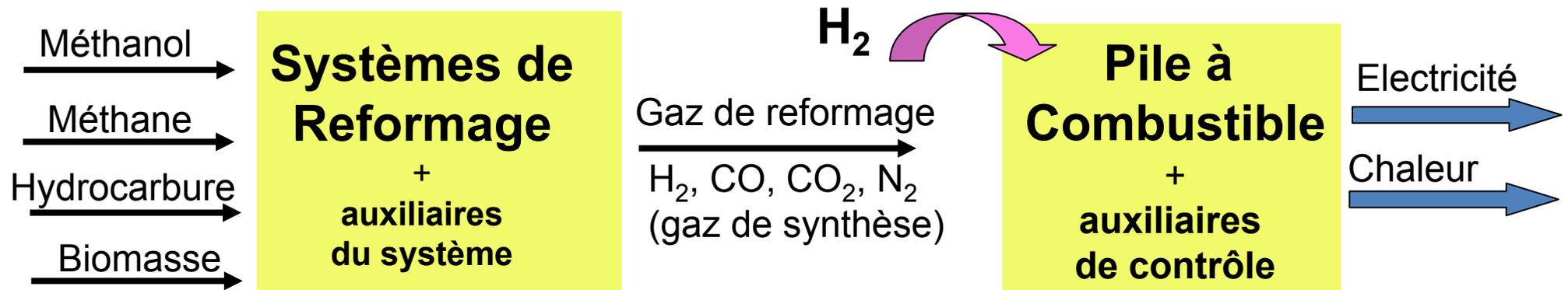
$$\eta = T_2 - T_1 / T_1$$

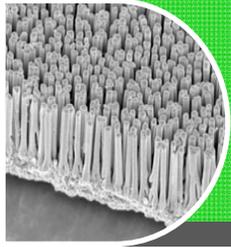
$$\eta_{\text{prat.}} \sim 20 \text{ à } 30 \%$$





# La pile à combustible dans le contexte système





# Rendement global du système: reformage exclus

$$\Gamma_{\text{pile}} = \Gamma_{\text{Ther}} \cdot \Gamma_{\text{E}} \cdot \Gamma_{\text{f}} \cdot \Gamma_{\text{m}} \cdot \Gamma_{\text{s}}$$

➤ Rendement thermodynamique:  $\Gamma_{\text{thermo}} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ$  (83% eau, 298 K)

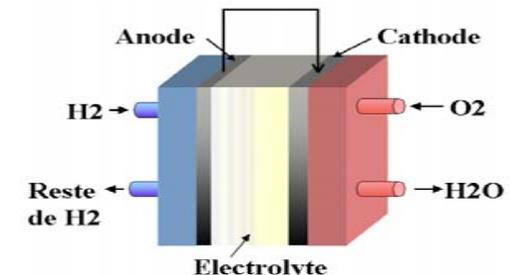
➤ Rendement potentiel:  $\Gamma_{\text{E}} = E / E_{\text{OCV}}$

$$E = E_{\text{OCV}} - (R_{\text{C}} + R_{\text{E}} + R_{\text{A}} + R_{\text{CC}}) \cdot I - \eta_{\text{A}} - \eta_{\text{C}}$$

➤ Rendement faradique:  $\Gamma_{\text{f}}$

➤ Rendement matière:  $\Gamma_{\text{m}}$  (taux réel d'utilisation des réactifs)

➤ Rendement système:  $\Gamma_{\text{s}}$  auxiliaires qui utilisent l'énergie délivrée par la pile et de leur fonctionnement)

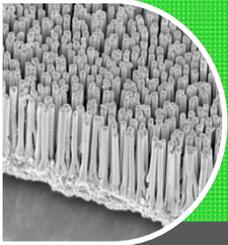


**EXEMPLE:**

Pile opérant à 25°C sous 0.7 V, rejetant du H<sub>2</sub>O(g), utilisant 90% de H<sub>2</sub> admis avec 20% de son énergie consommée

$$\Gamma_{\text{pile}} = 0,95 \cdot 0,7 / 1,18 \cdot 1 \cdot 0,9 \cdot 0,8 = 40 \%$$

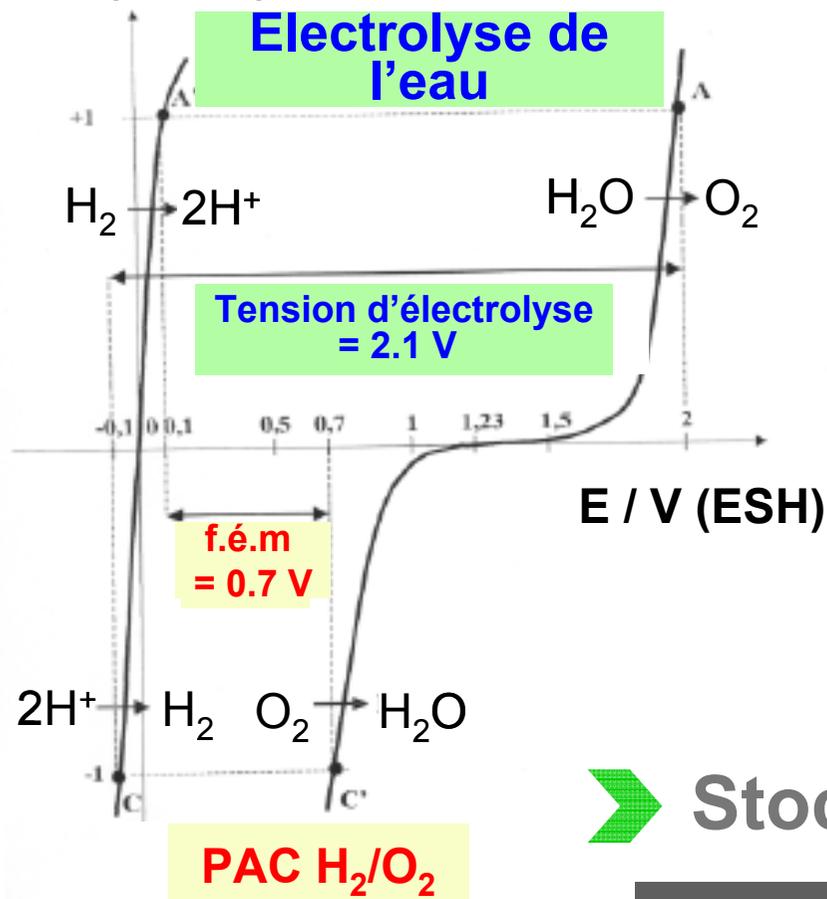
Rendement des moteurs thermiques actuels est de 25 %.



# Rendement global du système: avec approvisionnement - stockage de H<sub>2</sub>

## ➤ Electrolyse de l'eau

$J = (\text{A/cm}^2)$



- Rendement Electrolyseur

$$1.23 / 2.1 \approx 59\%$$

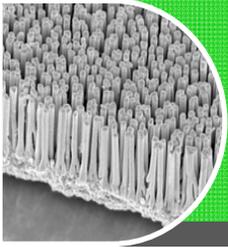
- Rendement PAC  
(0.7 / 1.23) ~ 57%

- Rendement global

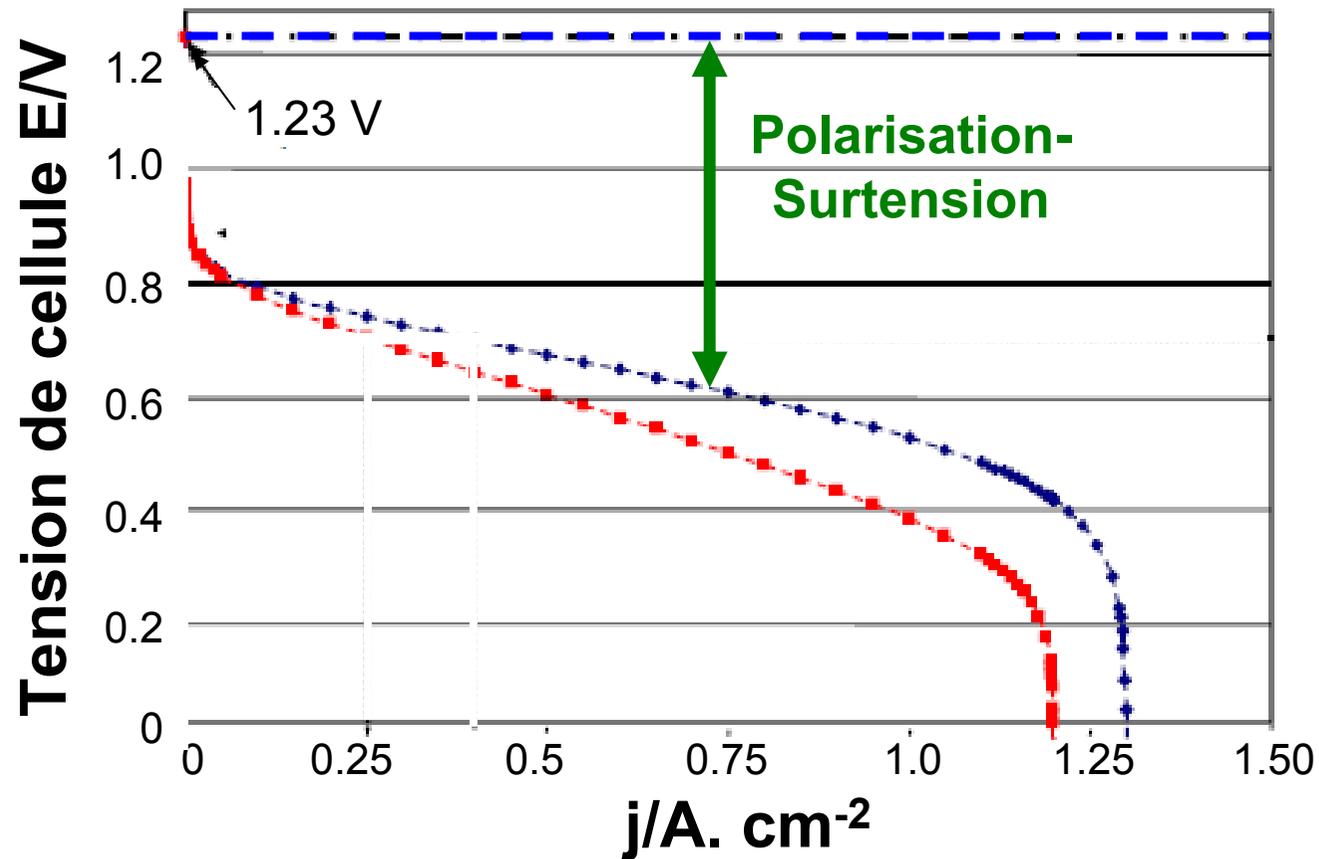
$$(1.23/2.1) \times (0.7 / 1.23) \approx 33\%$$

- Stockage de H<sub>2</sub> (liquéfaction, hydrures) ~60%

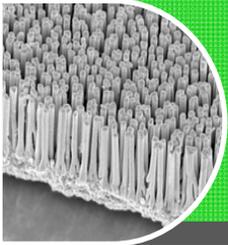
**Rendement global:  $0.33 \times 0.60 \approx 20\%$**



# Potentiel en fonction de la densité de courant: Courbe classique pour une PAC



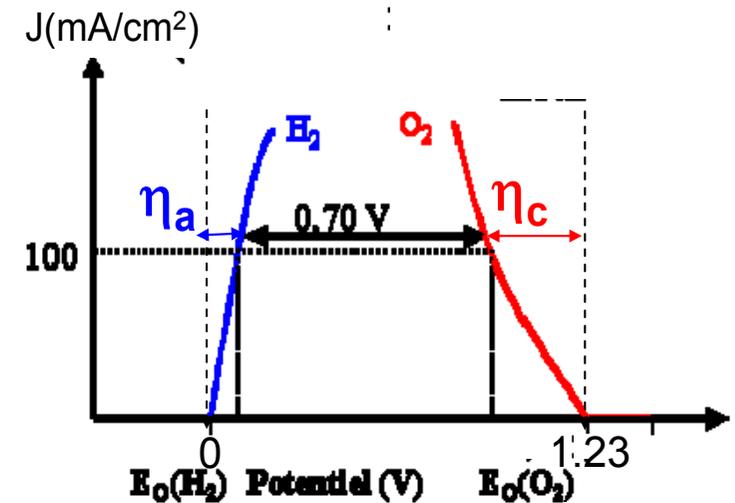
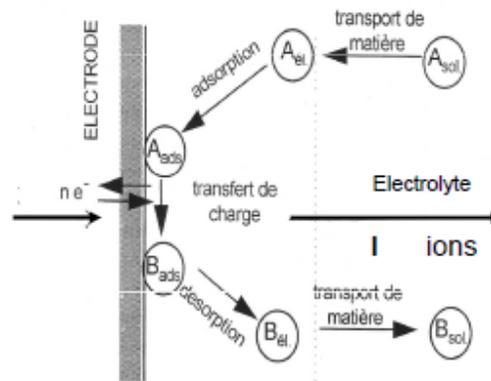
# Evolution du potentiel sous courant dans les PACS



## ➤ Apparition d'un terme de polarisation: Surtension ( $\eta$ )

- **Surtension d'activation**  $\eta_{act}$  (surtensions anodique et cathodique)

✓ Réactions électrochimiques (e.g, transfert de charge,  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$

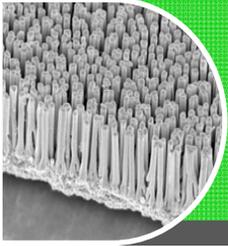


- **Surtension ohmique**  $\eta_{ohm}$

✓ Chute ohmique = Résistance ionique de l'électrolyte, électronique des électrodes + résistance de contact

- **Surtension de concentration**  $\eta_{conc}$  (limitation diffusionnelle)

$$\Delta E = \Delta E_{eq} - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{con})$$



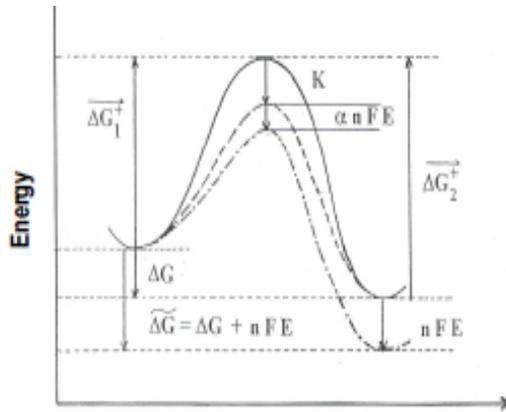
# Mécanismes de polarisation

## ➤ Surtension de surface (électrique – ionique)

$$\eta(i) = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i}{nFAk_{red}^0 \cdot [Ox]}\right)$$

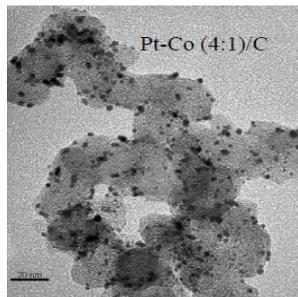
$\alpha$

Coefficient de transfert de charge



$A$

Paramètre géométrique relié à la surface des sites actifs d'où indicatif de l'empoisonnement (CO)

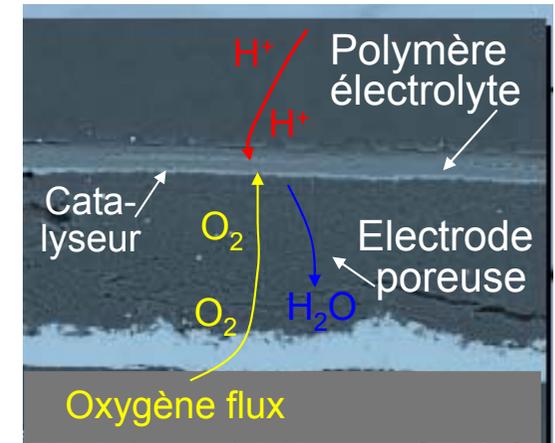


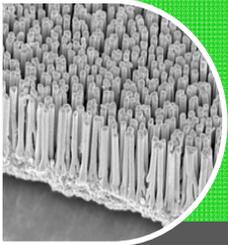
$k^0$

Constante de réaction (nature et état de division du Catalyseur)  
( $k^0 \text{ Pt} > k^0 \text{ Ni}$ )

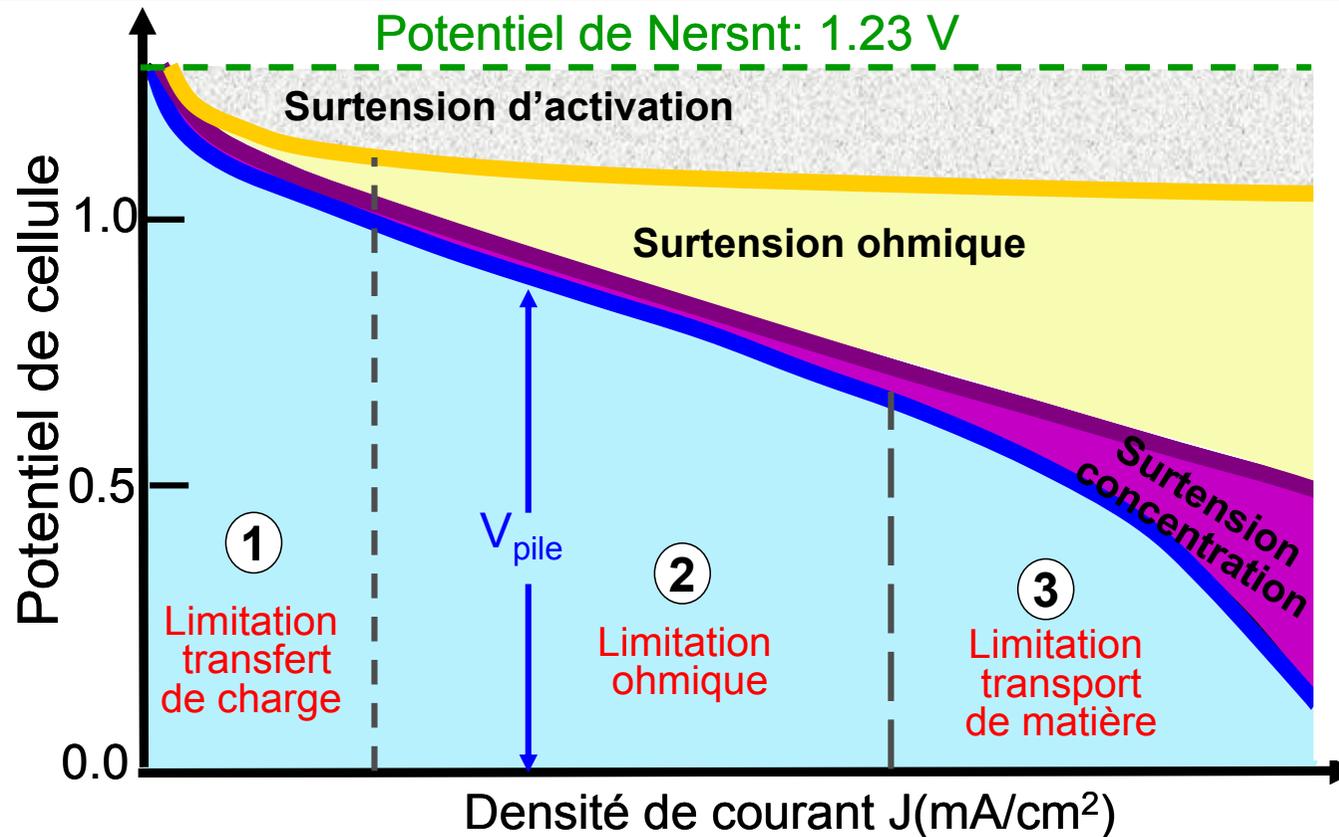
$[Ox]$

Transport de matière des réactifs et des produits





# La face cachée d'une courbe V-J pour une Pile à combustible



## Surtension d'activation

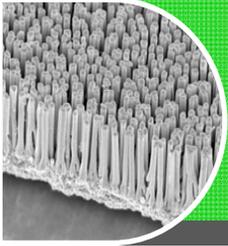
- Meilleurs catalyseurs
- Electrode nanostructurée
- .....

## Surtension Ohmique

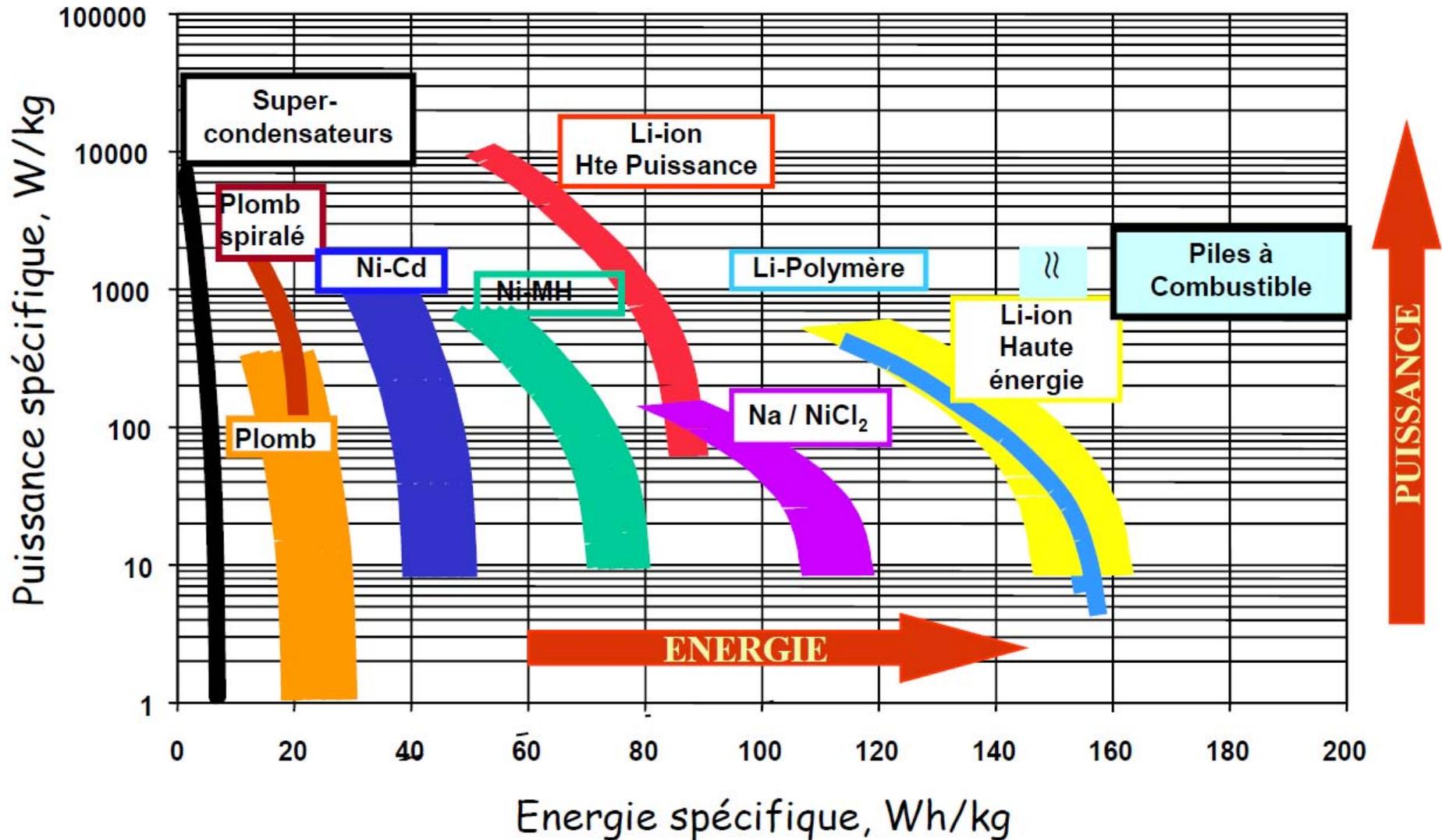
- Minimiser la distance + -
- Electrolyte à + haute  $\sigma$
- Minimiser les résistances

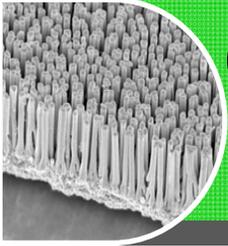
## Surtension de concentration

- Porosité d'électrode
- Transport ionique
- Microstructure d'électrode



# Comparaison avec les autres générateurs Electrochimiques en termes de puissance





# Choix approprié des matériaux et catalyseurs pour la conception des piles à combustible



## Combustible

- $H_2$  et bien d'autres



## Comburant

- $O_2$ , abondant et facilement stockable



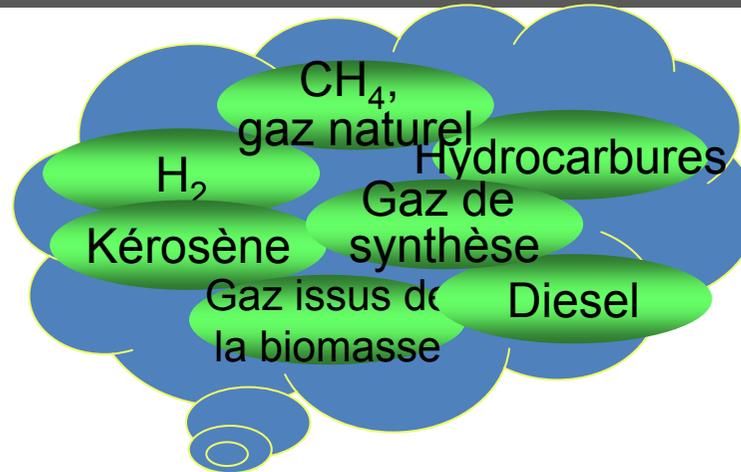
## Electrolyte: plusieurs options (Solide, liquide, polymère)

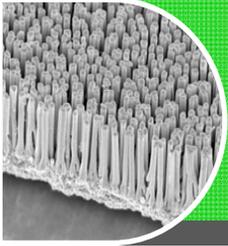
- Bon conducteur ionique, stable électrochimiquement



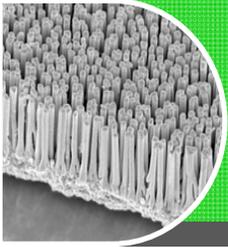
## Electrodes:

- Choix des matériaux et catalyseurs approprié
- Elaboration de nacomposites à hautes porosités





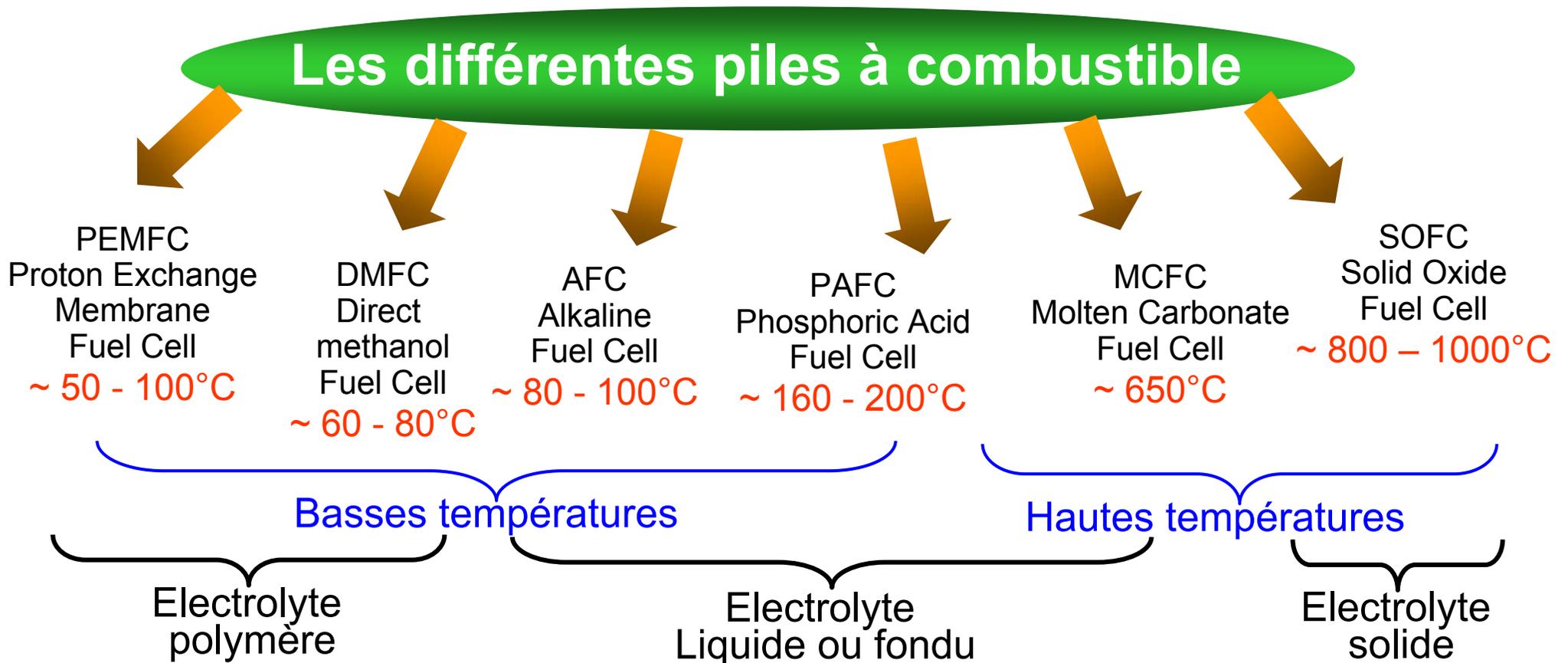
# Choix des matériaux pour la réalisation d'une pile a combustible

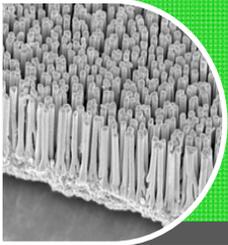


# Différents filières de piles à combustible

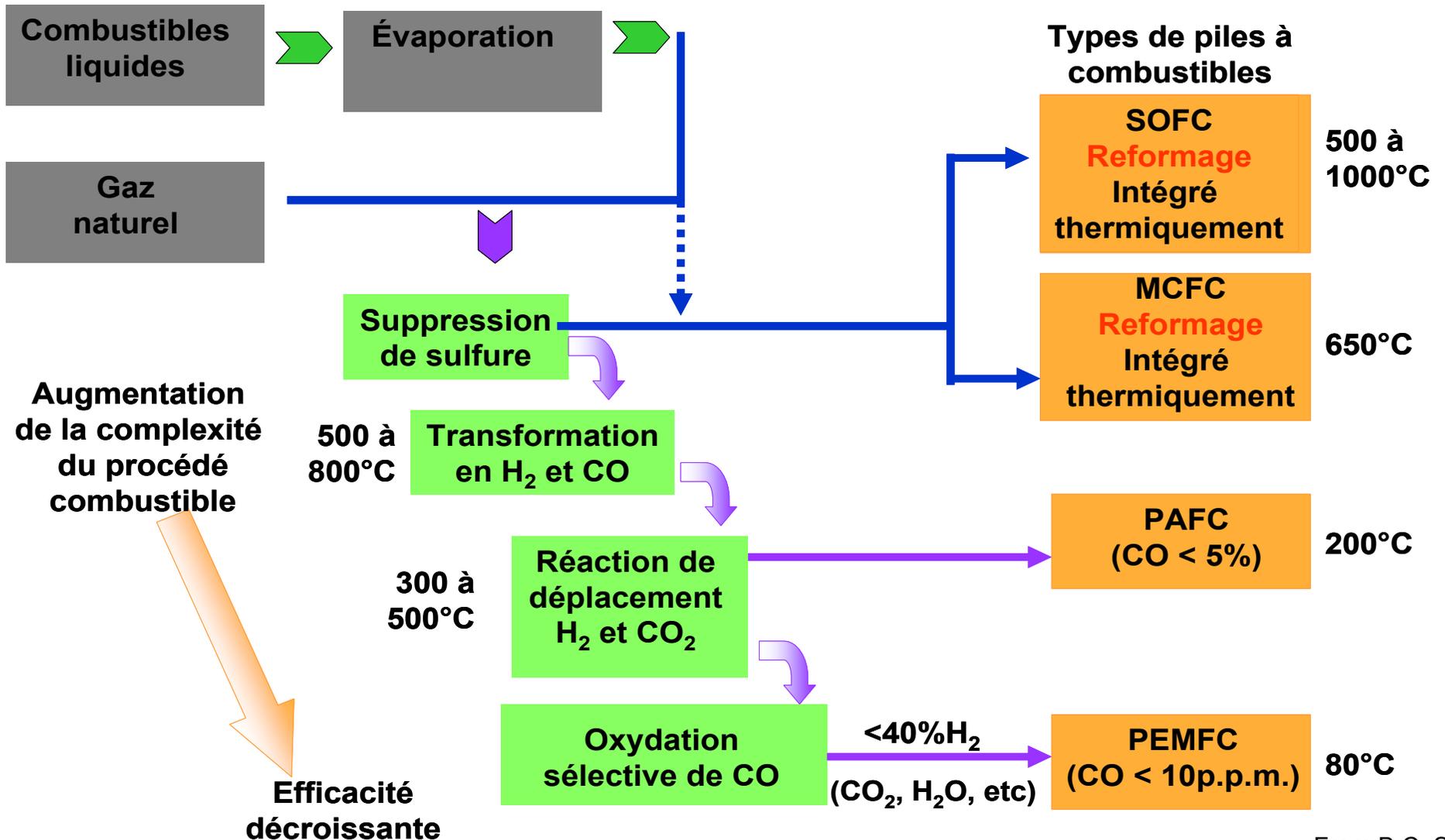
## ➤ Classement des piles à combustible

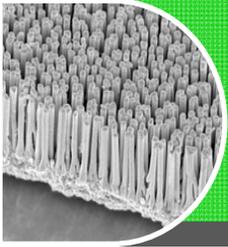
- Nature de l'électrolyte
- Type de combustible ('H<sub>2</sub>, Gaz naturel, ..)
- Température de fonctionnement



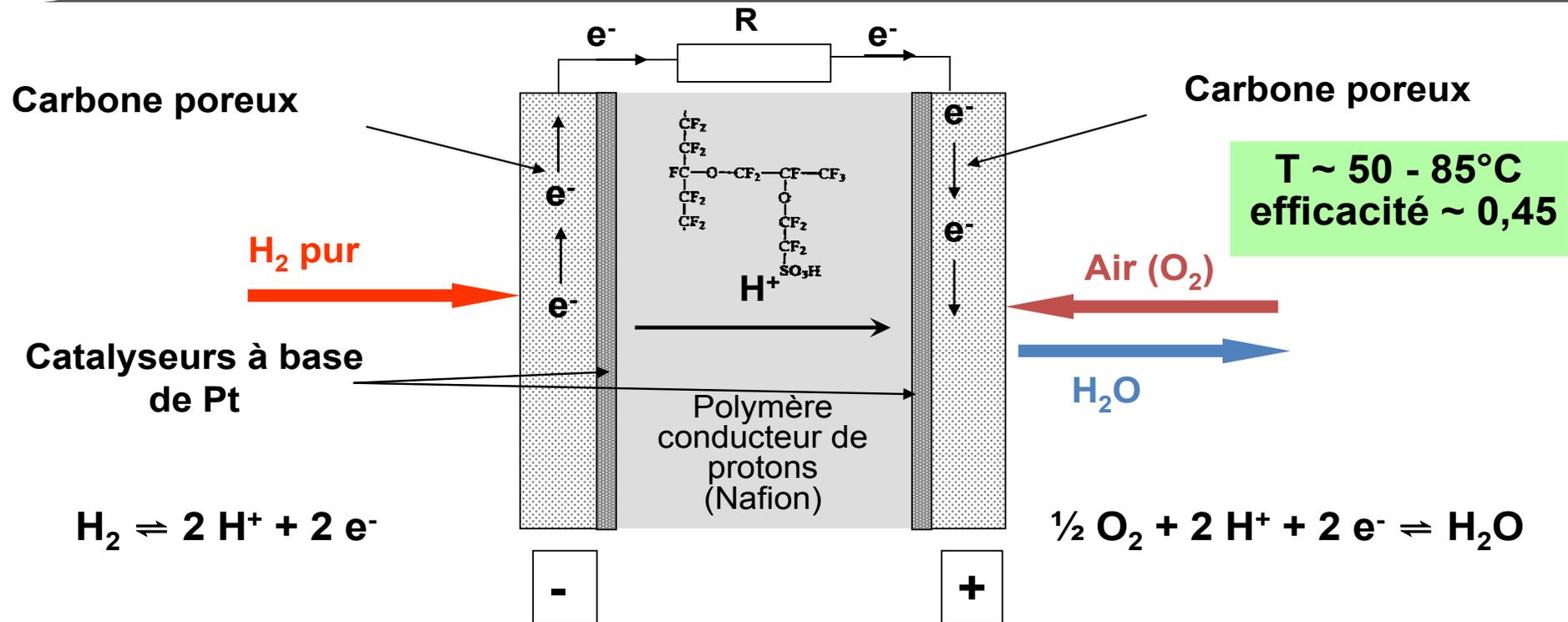


# Les combustibles en fonction des différentes filières de PACS





# PAC à électrolyte polymère: **PEMFC**

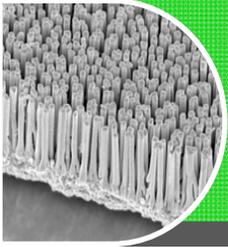


## ➤ Plus

- Électrolyte solide: bonne barrière entre oxydant-combustible
- Mise rapide en opération
- Elaboration relativement simple

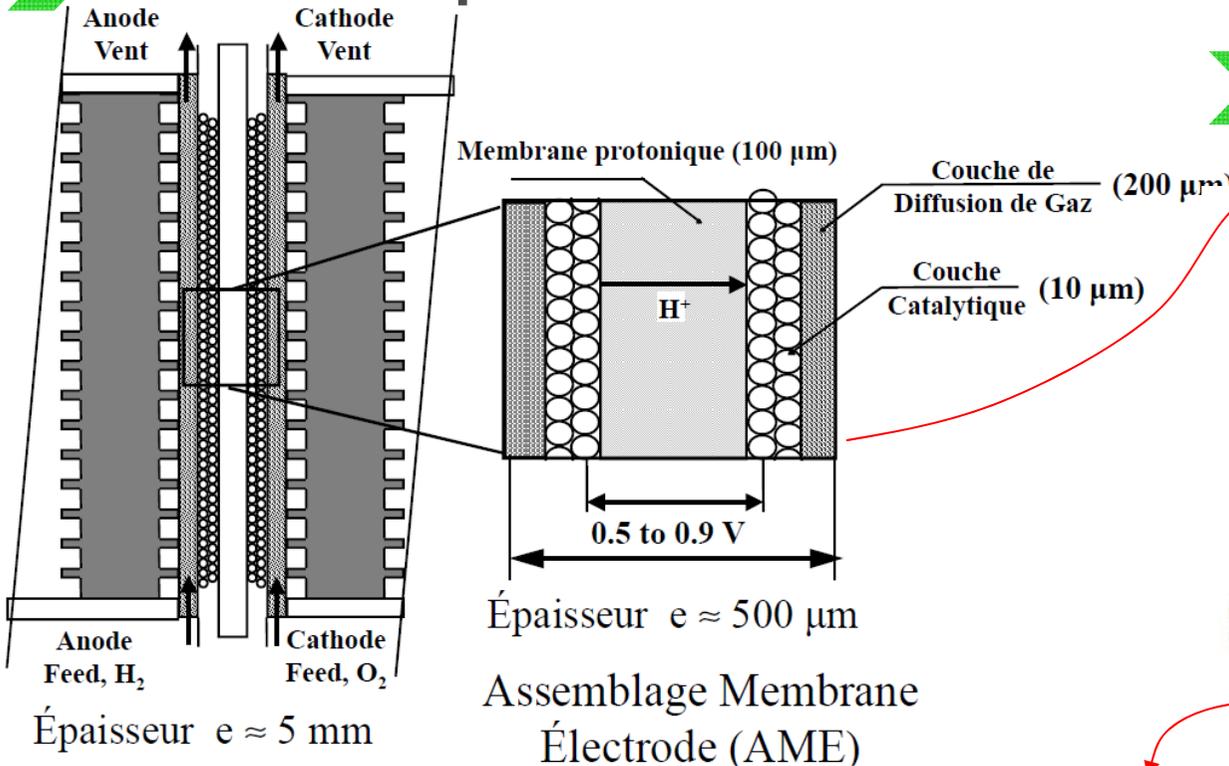
## ➤ Moins

- Cogénération de chaleur non possible
- Membranes fragiles et coûteuses
- Catalyseurs coûteux
- Empoisonnement (CO, S) ->  $H_2$  très pur
- Assèchement des membranes

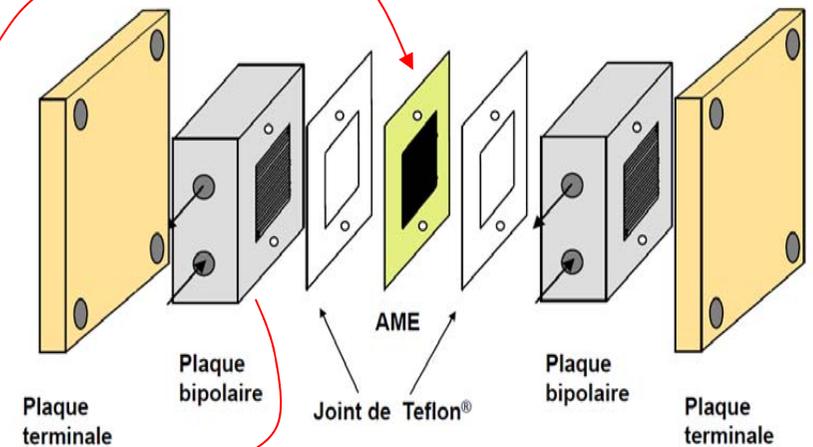


# Au cœur de la pile PEMFC

## Schématique cœur de cellule



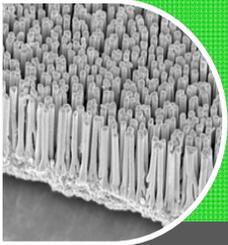
## Schématique de la pile



## Plaques Bipolaires

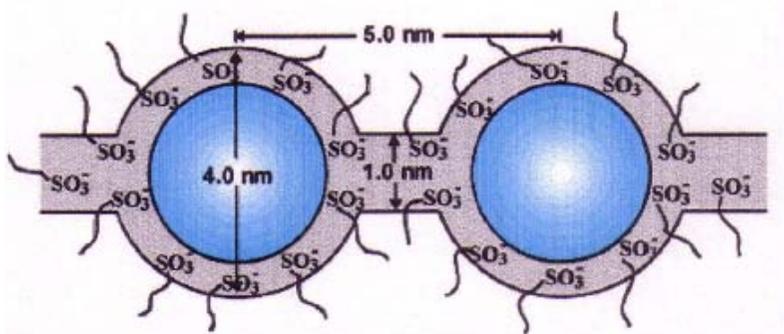
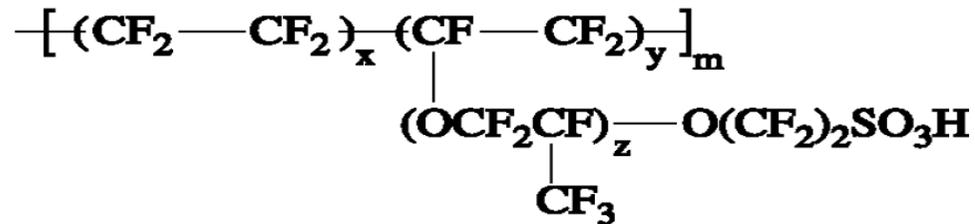
- ✓ Conduction électronique
- ✓ Séparer la + de la -
- ✓ Apporter et évacuer les réactants/produits
- ✓ Echangeur thermique





# Les membranes polymères à conduction protonique: Maillon faible des PEMFC

## ➤ Membranes perfluorées sulfonées (Nafion; du Pont de Nemours- 1966)



$$n(\text{H}_2\text{O})/(-\text{SO}_3\text{H}) > 5$$

$$\sigma = 10^{-2} (\text{S.cm}^{-1})$$



transport coopératif (Grotthuss)



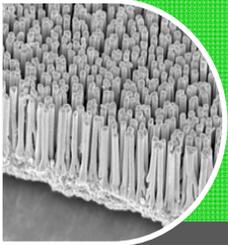
transport véhiculaire

## ➤ Nafion (+)

- Stabilité chimique: 60 000h à 80°C
- Très bonne conductivité  $\sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$
- Facilité de mise en solution

## ➤ Nafion (-)

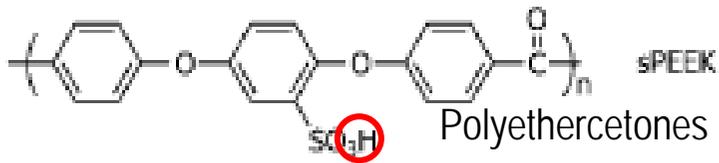
- Chimie complexe: Coût élevé (400€/m<sup>2</sup>)
- T<sub>g</sub> faible (110°C (aspect mécanique))
- Perméation au méthanol



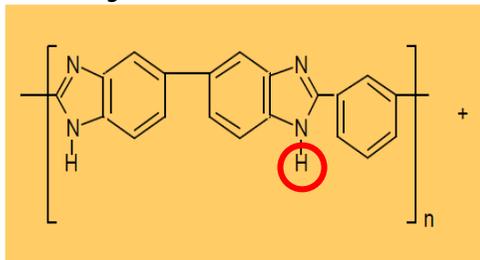
# Les membranes polymères à conduction protonique: Recherches actuelles

## ➤ Nouveaux polymères

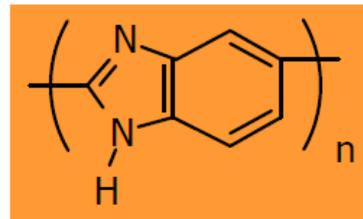
- Sulfonation de polymères thermostables



- Polymères avec motifs N-H



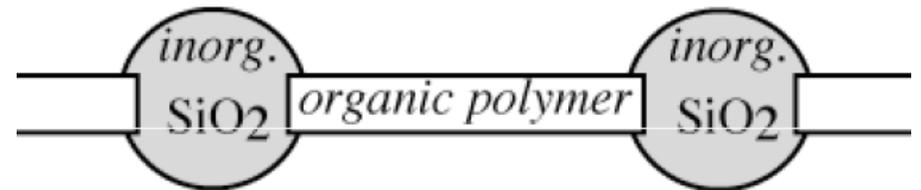
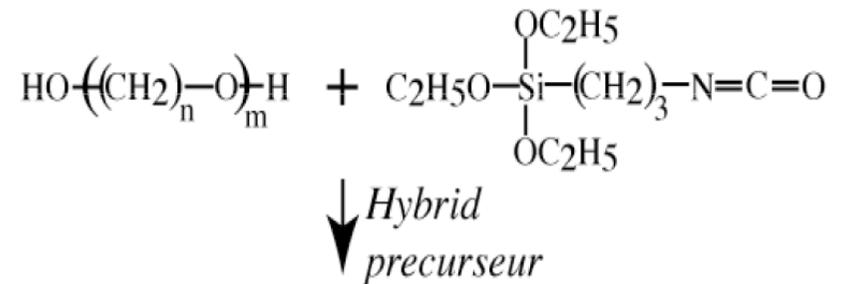
Polybenzimidazole (PBI) - Celazole



AB-PBI

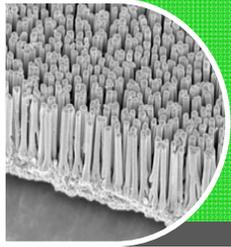
Conductivité ( $10^{-2}$ -  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ )  
à  $120^\circ\text{C}$

## ➤ Copolymère orga.-inorga.



Conductivité faible ( $10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ )  
à  $160^\circ\text{C}$

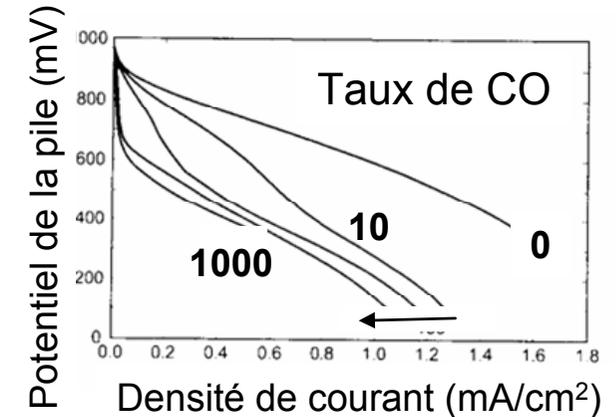
Obtenir des membranes pouvant opérer à  $160^\circ\text{C}$  avec de bonnes conductivités ioniques et de faibles coûts



# Les catalyseurs Pt et ses alliages: un autre problème majeur pour les PEMFC

## ➤ Pt anodes sujettes à l'empoisonnement

- CO réagit avec Pt: empêche le combustible d'atteindre la surface de l'électrode (polarisation)
- Réagit avec les impuretés S, Cl

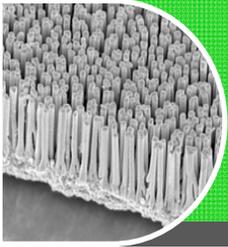


## ➤ Pt pour cathode

- Meilleur catalyseur mais fort surpotential (500mV)
  - ✓ Mécanismes réactionnels à plusieurs électrons.  
 $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$  (peroxide)  $\rightarrow O_2^{3-} ? \rightarrow 2 O^{2-}$

## ➤ Coûteux et ressources limitées : (Pt: 0.2 mg /cm² d'électrode)

Besoins urgents de nouveaux catalyseurs

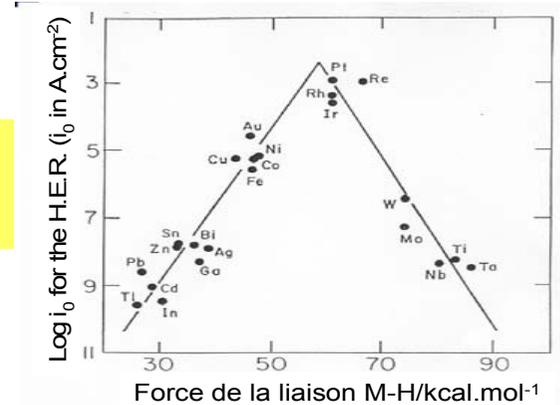


# Approches de recherche dans ce domaine

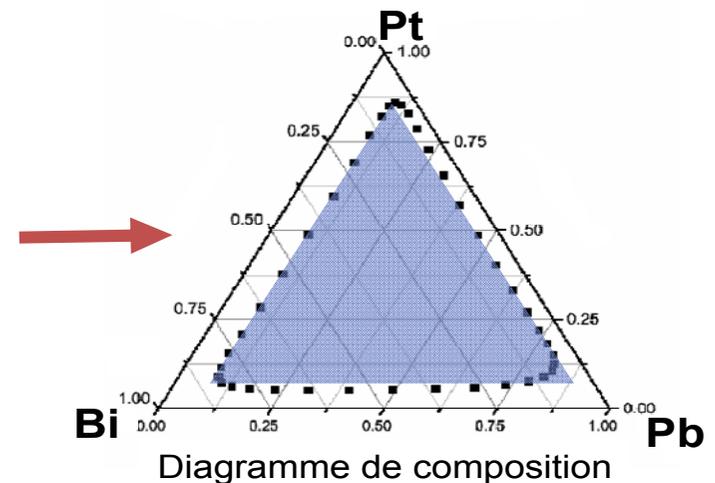
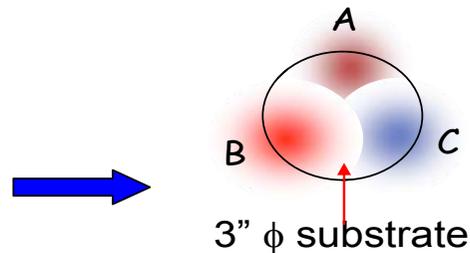
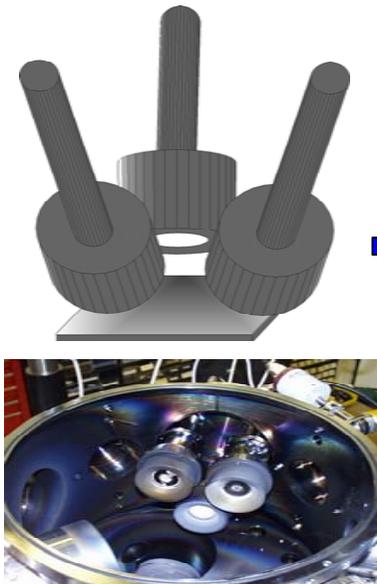
## ➤ Etat de l'art

- Travaux existants (nombreux éléments testés)
- Activité des catalyseurs en fonction de la force de la liaison métal hydrogène
- Catalyseurs moins sensibles à l'adsorption de CO qui diminue avec T

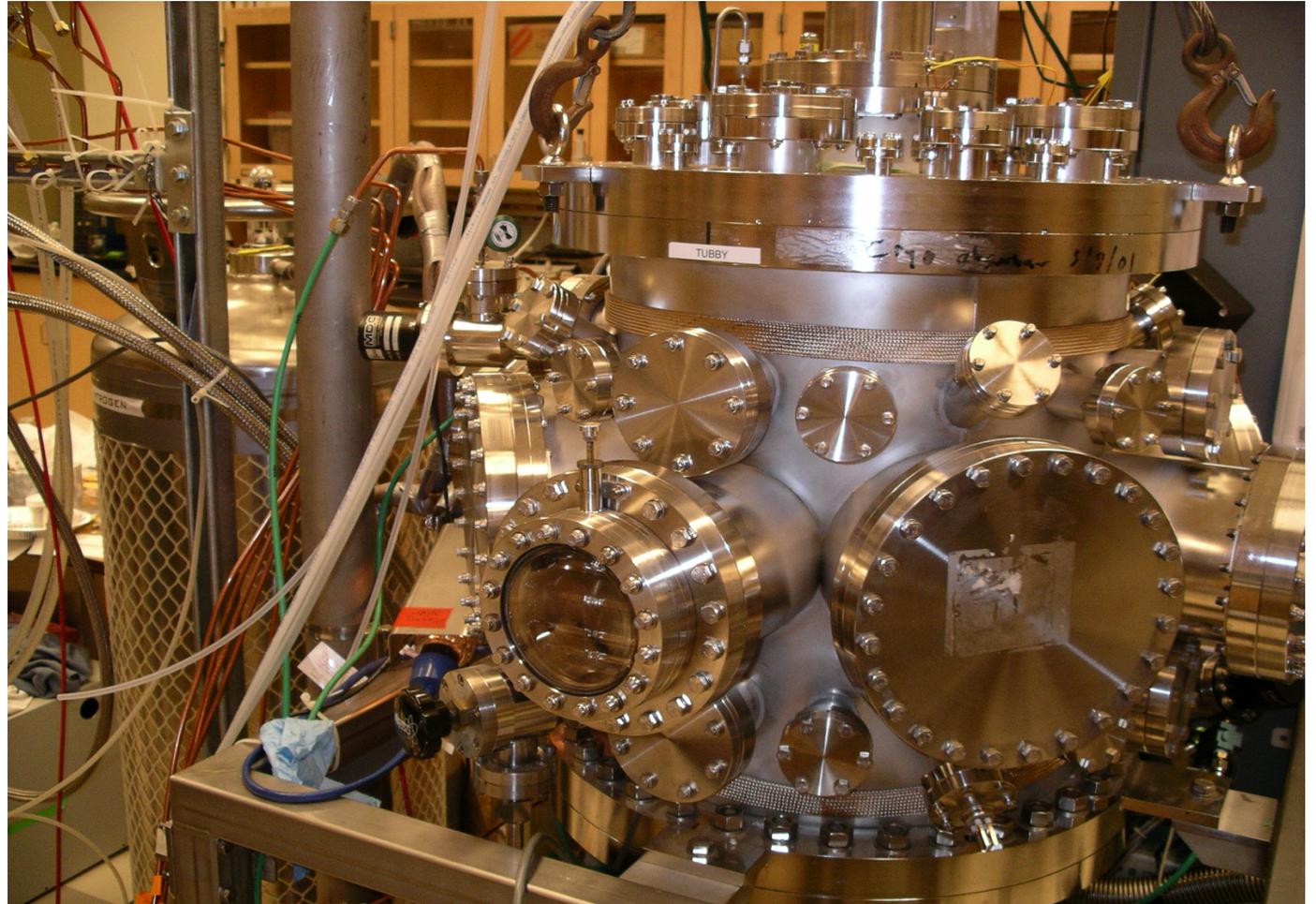
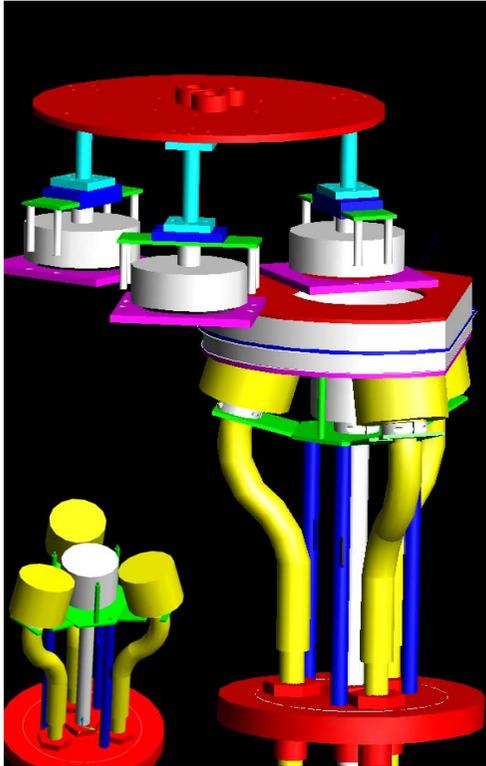
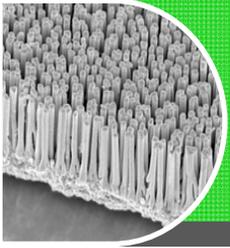
"Volcano plot"



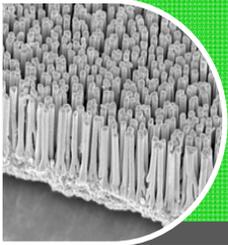
## ➤ Vers le catalyseur "miracle": Approche chimie combinatoire



# Chimie combinatoire via des méthodes de dépôts par "Sputtering"



With the courtesy de F.J. Disalvo (cornell)



# Tests catalytiques vis-à-vis de différents combustibles

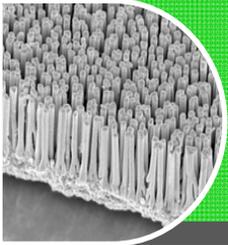
## COMBUSTIBLE

## ELECTRODE

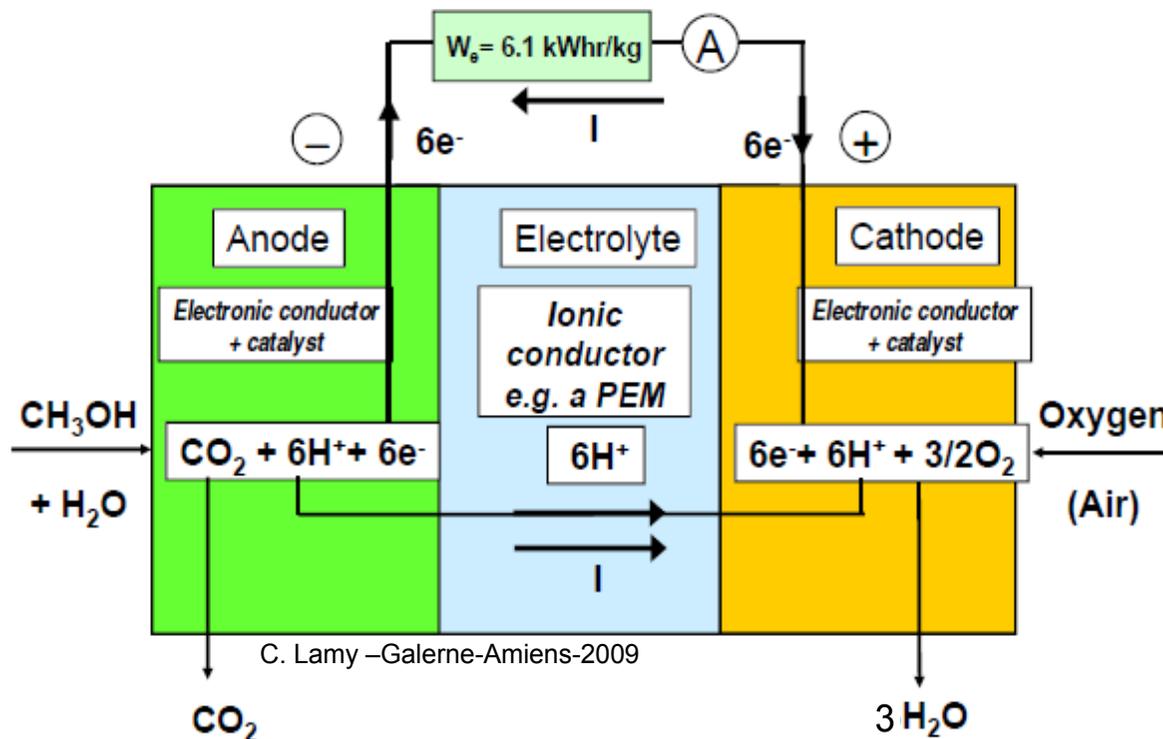
	Pt	PtRu	BiPt	PtPb	PtIn	Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	PtMn	Pt <sub>3</sub> Sn	PtSn	Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	PtSn <sub>2</sub>	PtSn <sub>4</sub>	PtSb	PtSb <sub>2</sub>	PdSb
FORMIC ACID	Actif empoisonnement rapide	Actif	Actif	Actif	Actif	Instable Dissolution	Actif	Actif	Non testé	Actif	Instable Dissolution	Instable Dissolution	Actif	Inactif	Inactif
METHANOL	Actif empoisonnement rapide	Actif	Inactif	Actif	Actif	Instable Dissolution	Inactif	Inactif	Non testé	Non testé	Instable Dissolution	Instable Dissolution	Non testé	Inactif	Inactif
ETHANOL	Actif empoisonnement rapide	Actif	Actif	Actif	Actif	Instable Dissolution	Actif	Inactif	Non testé	Non testé	Instable Dissolution	Instable Dissolution	Non testé	Inactif	Inactif
ETHYLENE GLYCOL	Actif empoisonnement rapide	Actif	Actif	Actif	Actif	Instable Dissolution	Inactif	Inactif	Non testé	Non testé	Instable Dissolution	Instable Dissolution	Non testé	Inactif	Inactif
1,4-BUTENE DIOL	Actif empoisonnement rapide	Actif	Actif	Non testé	Inactif	Instable Dissolution	Inactif	Inactif	Non testé	Non testé	Instable Dissolution	Instable Dissolution	Non testé	Inactif	Inactif
1,4-BUTYNE DIOL	Actif empoisonnement rapide	Actif	Actif	Non testé	Inactif	Instable Dissolution	Inactif	Inactif	Non testé	Non testé	Instable Dissolution	Instable Dissolution	Non testé	Inactif	Inactif
ACETIC ACID	Inactif	Actif	Inactif	Inactif	Inactif	Instable Dissolution	Inactif	Inactif	Non testé	Non testé	Instable Dissolution	Instable Dissolution	Non testé	Inactif	Inactif

Rapide "Screening" des diagrammes ternaires et binaires:  
 Quelques catalyseurs alternatifs indentifiés: tous à base de Pt



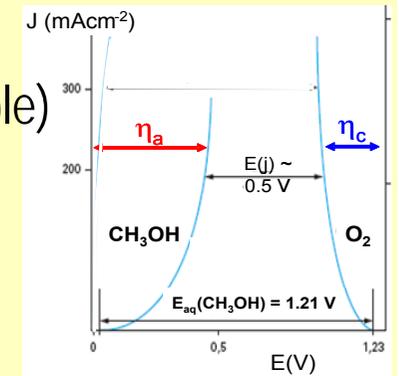


# La pile à combustible à oxydation directe de méthanol (DMFC)

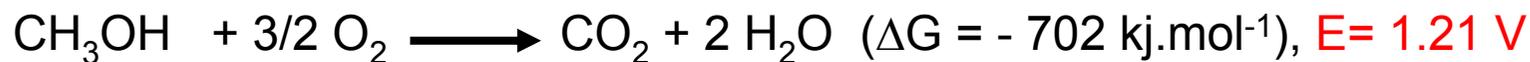


## ➤ Problèmes

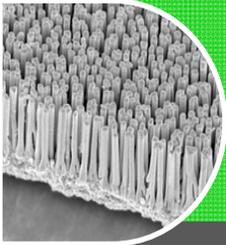
- surtensions élevées (V faible)



- Rendement Faradique (0.66) (4 e<sup>-</sup> acide formique seulement)
- Diffusion du méthanol au travers de la membrane



Transforme directement l'énergie de combustion du méthanol en électricité sans besoin de reformeur

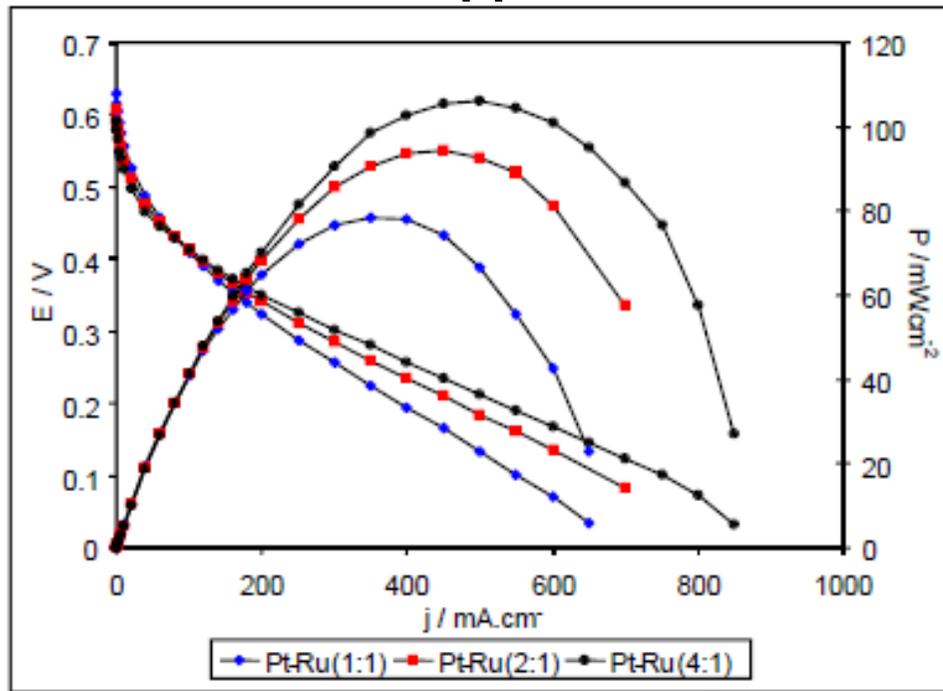


# Performances d'une pile DMFC plus applications

➤ Courbes  $V = f(j)$

➤ Applications potentielles

## Différents rapports Pt-Ru

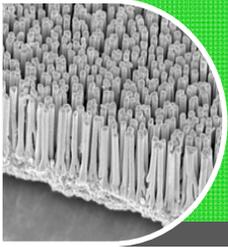


Anode  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  Pt-Ru / C, Nafion 117, Cathode  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  Pt / C  
 $[\text{MeOH}] = 2 \text{ M}$ ,  $2 \text{ mL/min.}$ ,  $P_{\text{MeOH}} = 2 \text{ bar}$   
 $\text{O}_2 = 120 \text{ mL/min.}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 2.5 \text{ bar}$ ;  $T_{\text{MeOH}} = T_{\text{O}_2} = 95^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{cell}} = 110^\circ\text{C}$

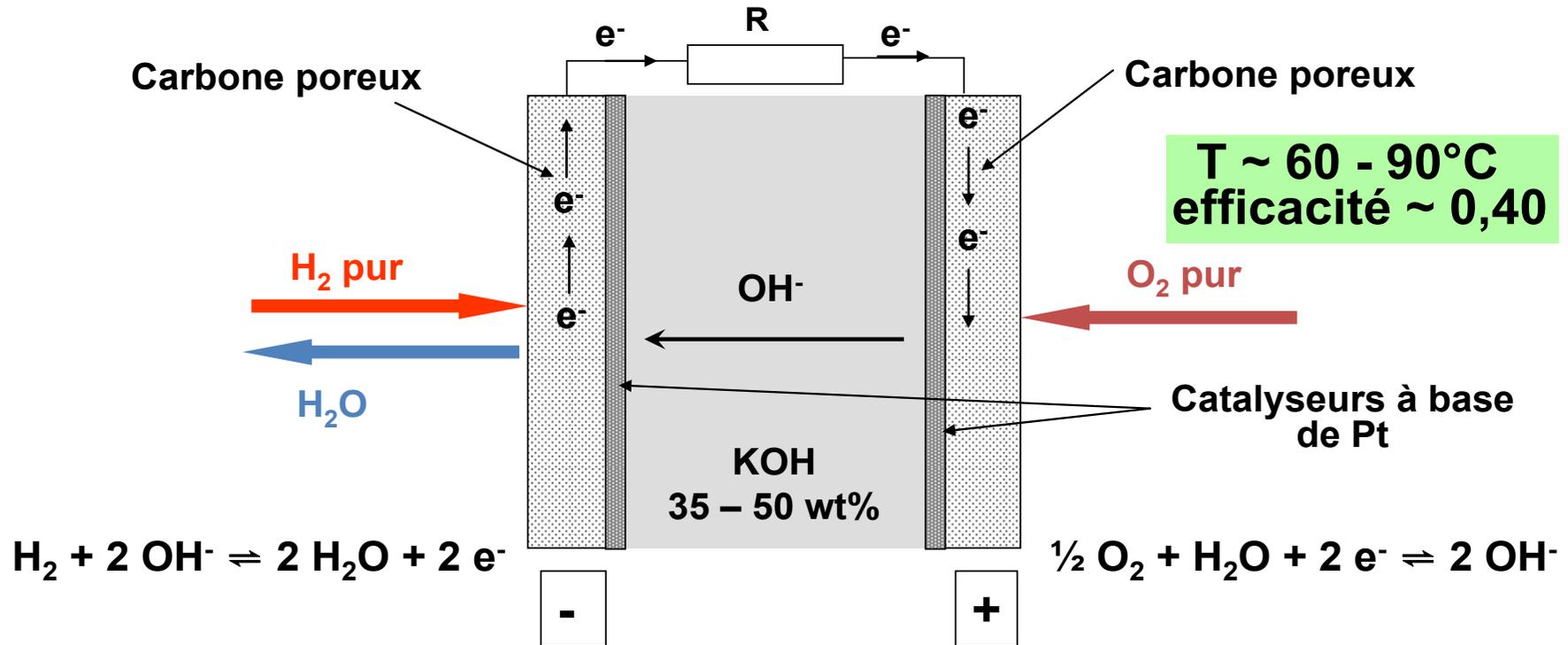


**Manhattan Scientific**  
 DMFC 100 mW + Batterie pour  
 téléphone mobile  
 (obj. annoncé : 100 h en  
 conversation, 40 j en standby) et  
 notebook (obj. annoncé : 15 à 20 h  
 d'autonomie)





# Pile à combustible alcaline: **AFC**

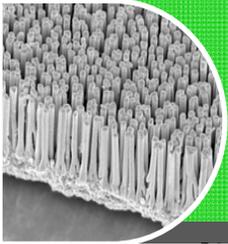


## ➤ Plus

- Opération à basses températures

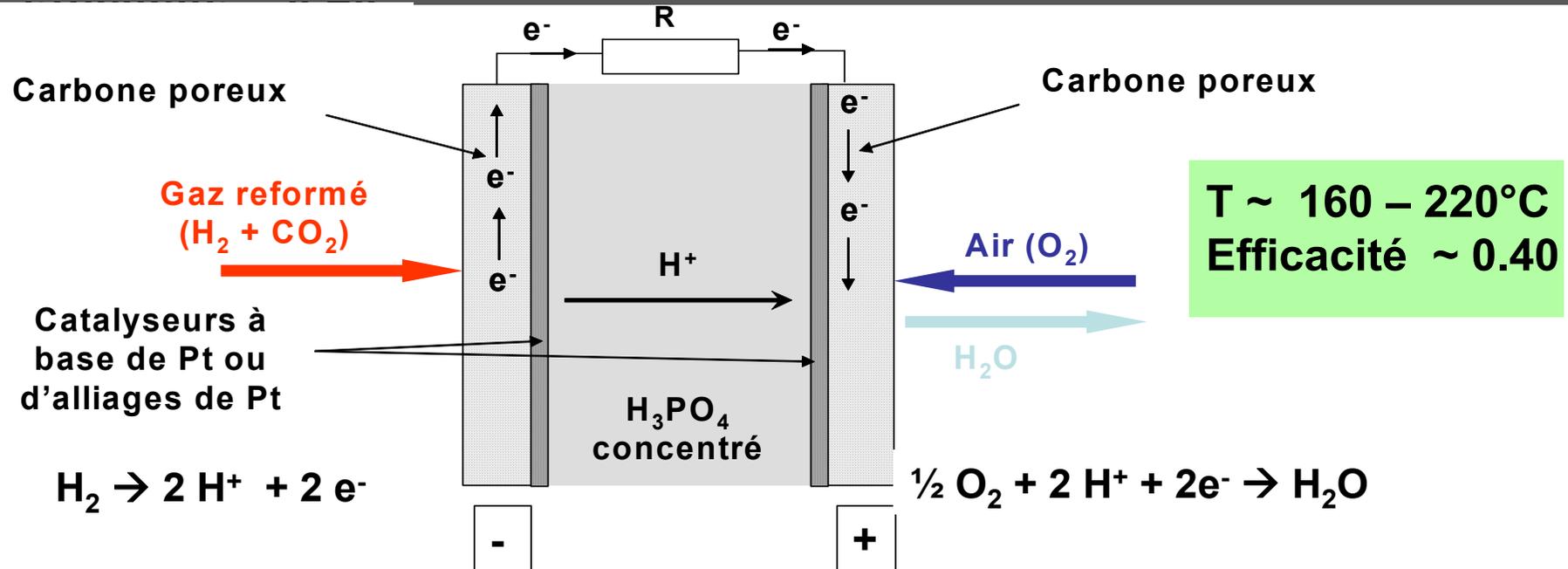
## ➤ Moins

- Faible tolérance en CO<sub>2</sub> (poison pour les AFC)  
 $\text{CO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$  (mauvais pour l'électrolyte)  
(purification de l'air utilisé à la cathode)
- Purification de H<sub>2</sub> après reformage



# Pile combustible à l'acide phosphorique:

# PAFC



**T ~ 160 – 220°C**  
**Efficacité ~ 0.40**

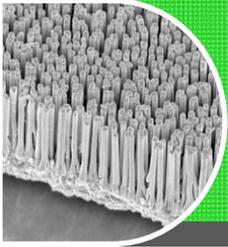
## ➤ Plus

- Tolérance avec  $CO_2$  présent dans le combustible
- Chaleur générée suffisante pour cogénération

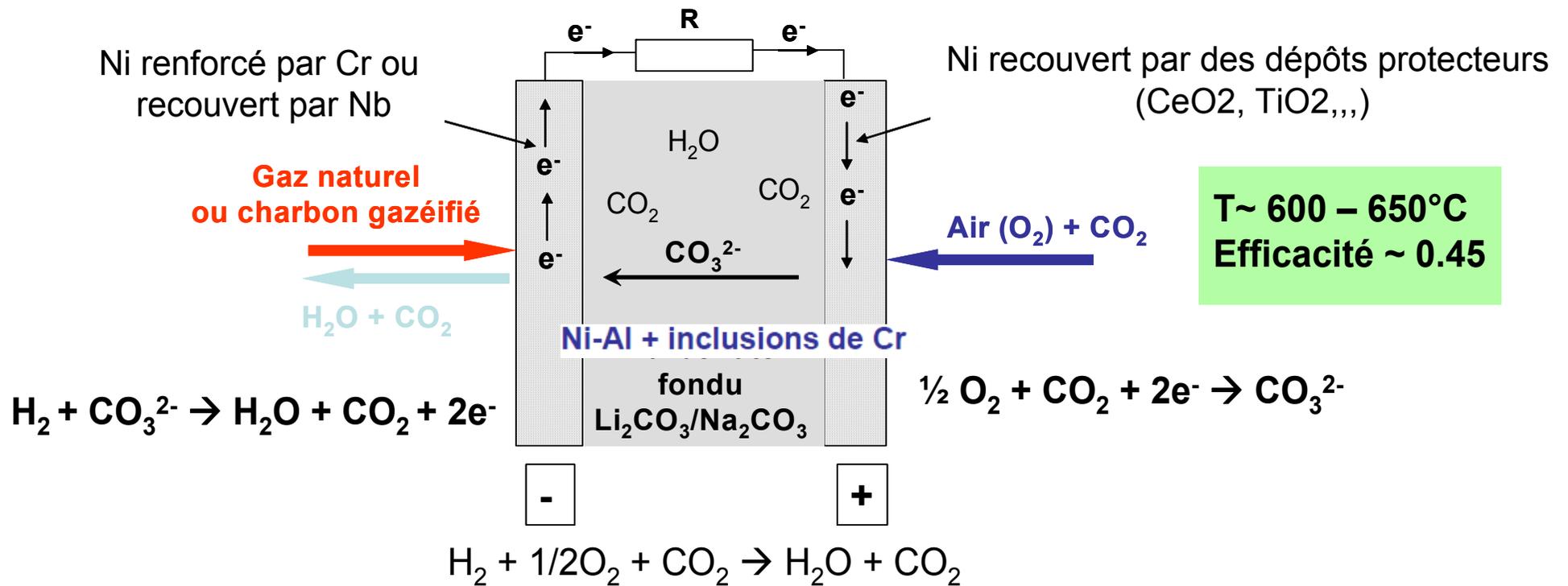
## ➤ Moins

- Reformage externe uniquement
- Catalyseur coûteux (Pt:  $0.5 \text{ mg.cm}^{-2}$ )
- Milieu très corrosif
- Présence de CO (< 3 à 5 vol %)

Applications stationnaires (hôtels, hôpitaux,...). Depuis 1999 EDF-GDF utilise une pile de 200 kW alimentée au gaz naturel et reliée au réseau à Chelles (Seine et Marne)



# PACS à carbonates fondus : *MCFC*

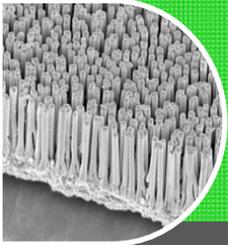


## ➤ Plus

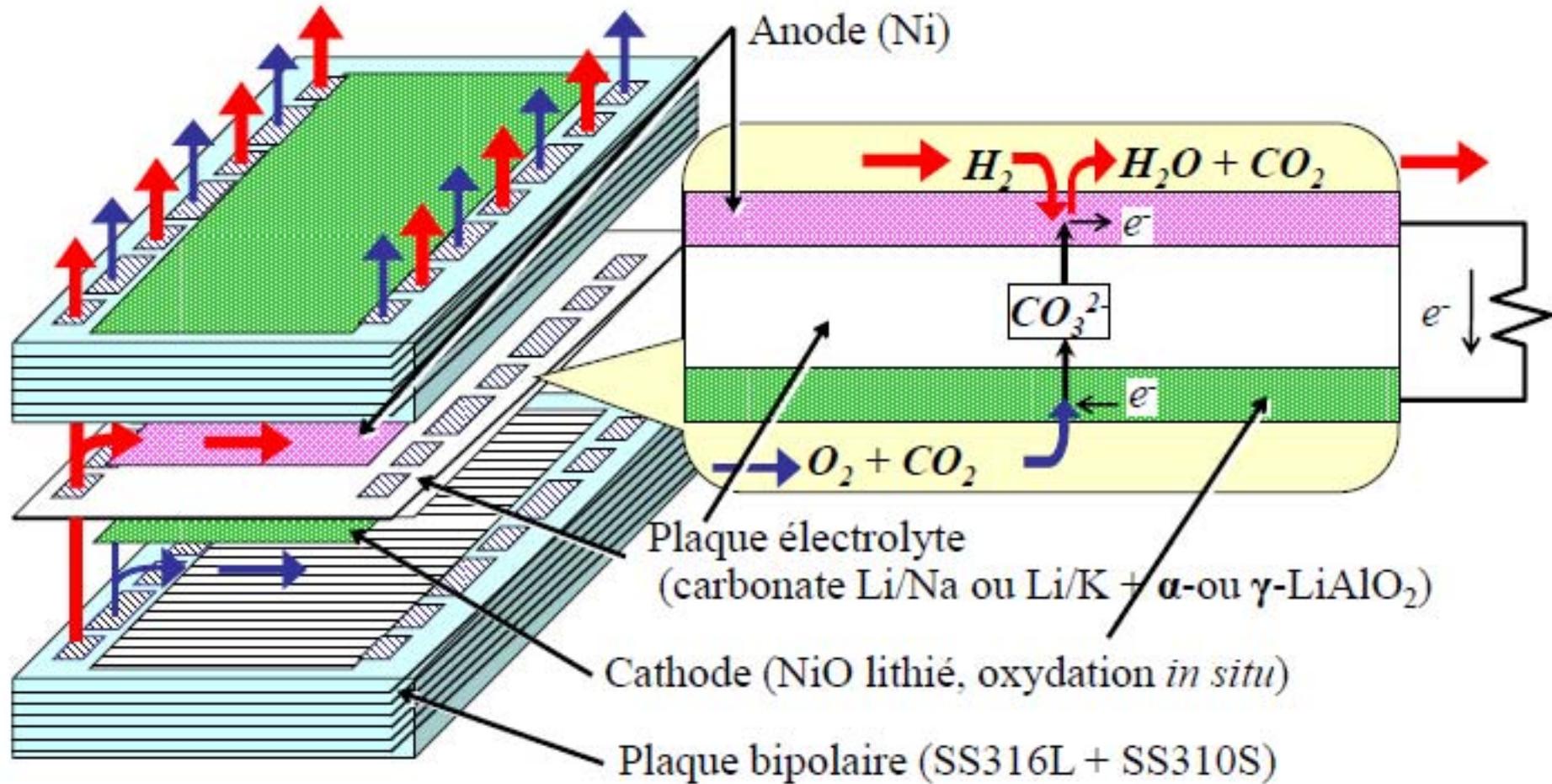
- Utilisation de catalyseurs moins coûteux (HT)
- Reformage interne
- CO directement utilisable et tolérance envers  $CO_2$
- Chaleur générée suffisante pour cogénération

## ➤ Moins

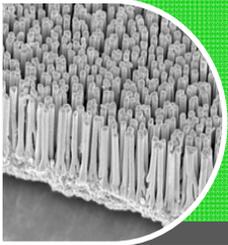
- Électrolyte très corrosif
- Acier inoxydable obligatoire



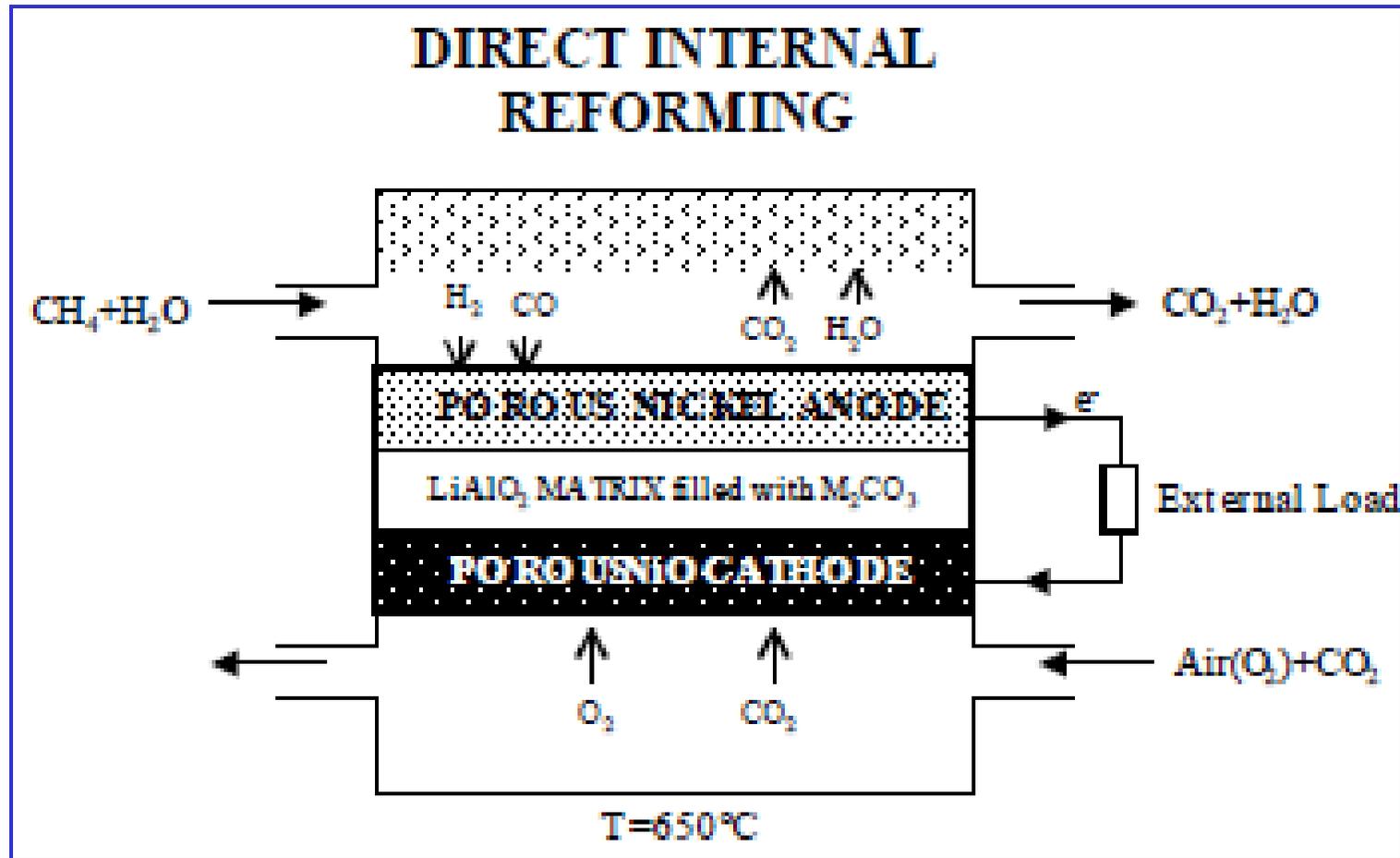
# Cœur d'une pile MCFC

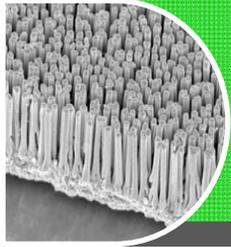


Applications stationnaires



# Les Piles MCFC: reformage interne





# Problème majeur avec les MCFC: Le caractère corrosif du milieu électrolytique

## "Stabilité du Ni dans l'eutectique carbonate fondu"

### Approches

#### Jouer au niveau de l'électrolyte

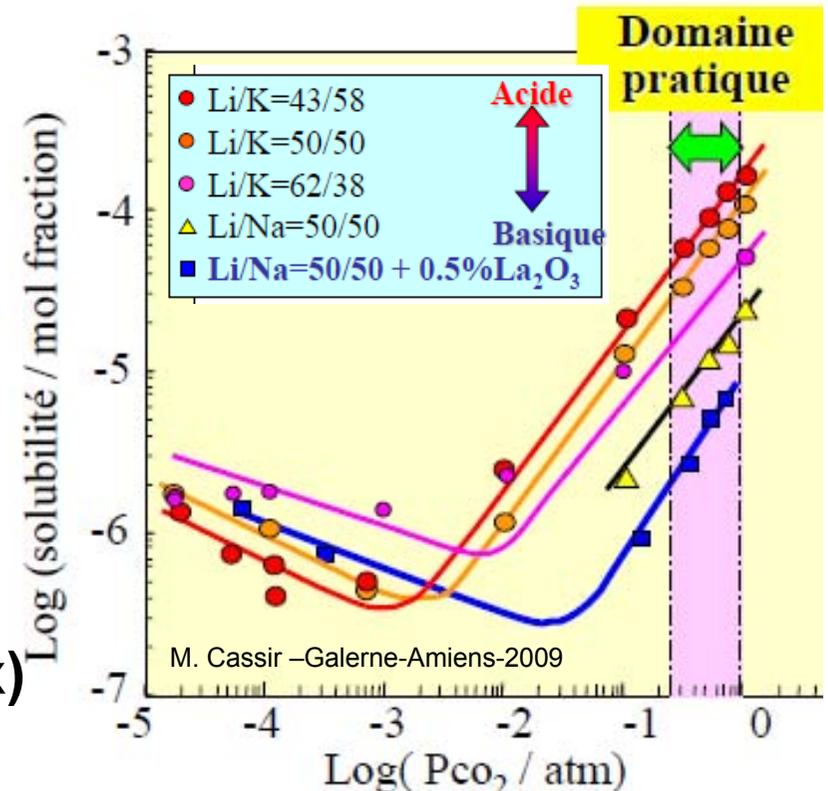
- Jouant sur son oxo-acidité (ajout de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ )

#### Agir au niveau de l'anode (Ni-poreux)

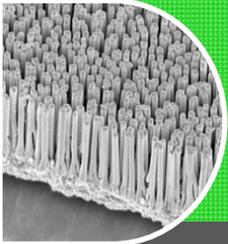
- Ajout d'Al au Ni,
- Protection par électrodépôt de fluorures..
- Renforcement par du Cr

#### Agir au niveau de la cathode (Ni-poreux)

- Ni  $\rightarrow$  NiO (carbonates sous atmosphère  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ )
- Recours à toute une panoplie d'oxydes  $\text{LiFeO}_2$ , ..



**Dissolution de NiO: facteur crucial qui retarde la commercialisation des MCFC**



# Les Piles MCFC: les acteurs et la pénétration de marché.

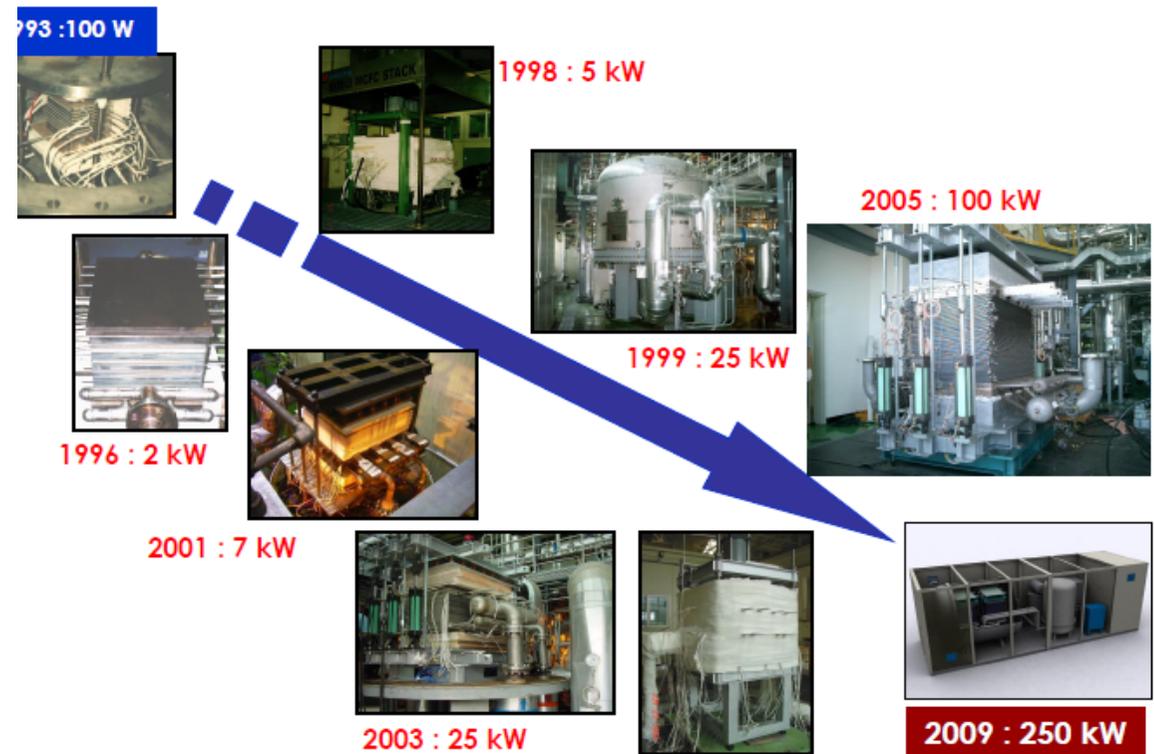
## ➤ Les acteurs

1. Fuel Cell Energy Inc. (FCE, Danbury – CT USA)
1. CFC Solutions, MTU (Munich, Allemagne)
2. Ansaldo Fuel Cell S.p.A. (AFC, Gênes, Italie)
3. Technology Research Association for MCFC power generation system / Hitachi/ IHI sous la coordination du NEDO (New Sunshine Program )(Japon)
4. Korean Electric Power Corporation (KEPCO) – Korean Electric Power Research institute (KEPRI) (Daejeon, Corée) - Doosan

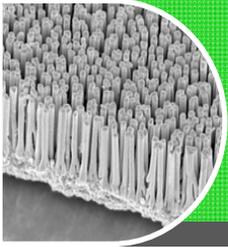
## ➤ Aujourd'hui

- 70 systèmes dans différents sites aux États-unis, au Japon et en Europe (30 MW déjà installés)
- 40 millions kWh d'électricité produits à ce jour

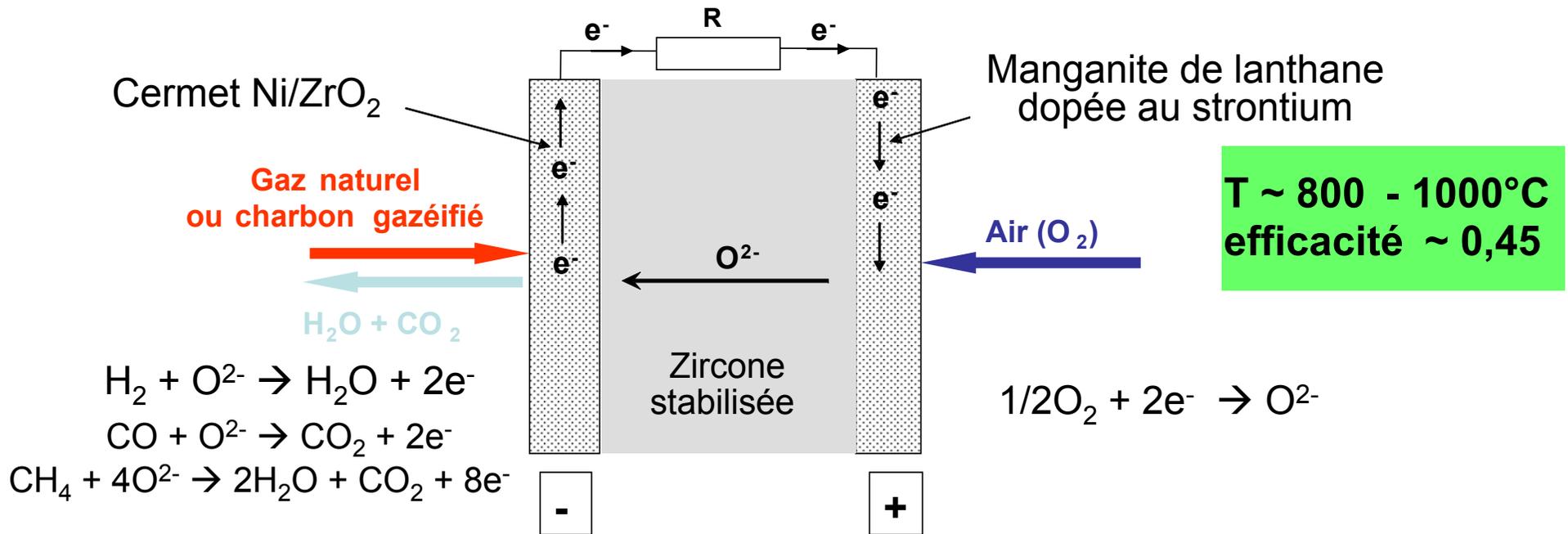
## ➤ Evolution de la technologie



R & D



# Les piles à combustible hautes températures à électrolyte solide: **SOFC**



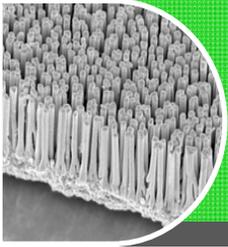
## ➤ Plus

- Électrolyte solide (corrosion et problèmes d'étanchéité limités)
- Cinétiques de RE rapides
- Pas de Pt, pas d'empoisonnement de CO
- Reformage in situ (large gamme de combustibles)
- Cogénération (Rendement de 70%)

## ➤ Moins

- Contraintes dues au phénomène de dilatation et détérioration des matériaux à haute température

Quels développements ?



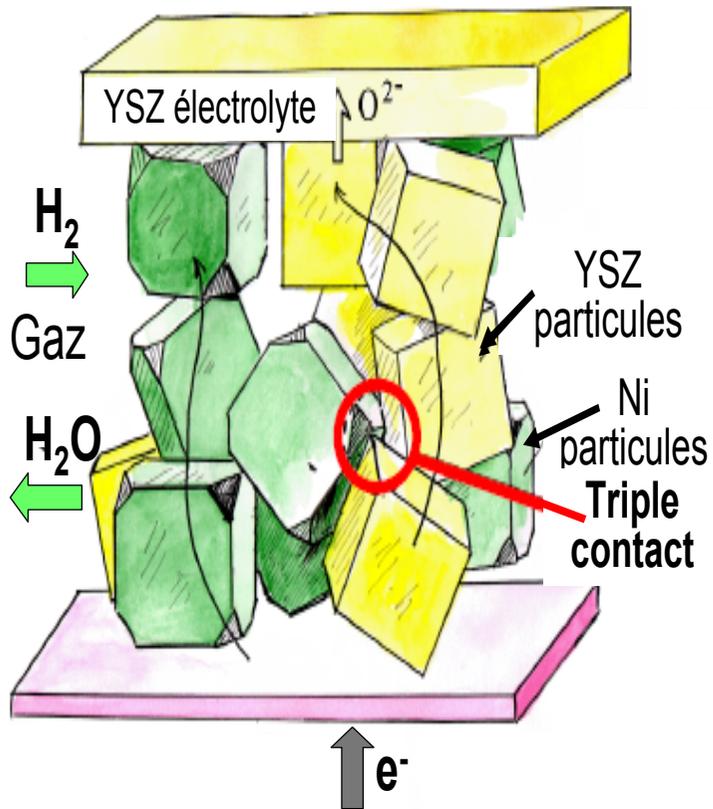
# Les différents composants des piles SOFC

Anode

Electrolyte

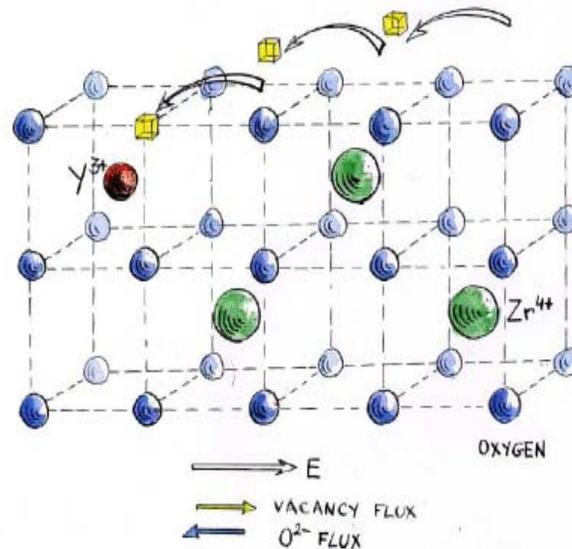
Cathode

Anode poreuse



Electrolyte solide =

Isolant électronique +  
Conducteur ionique

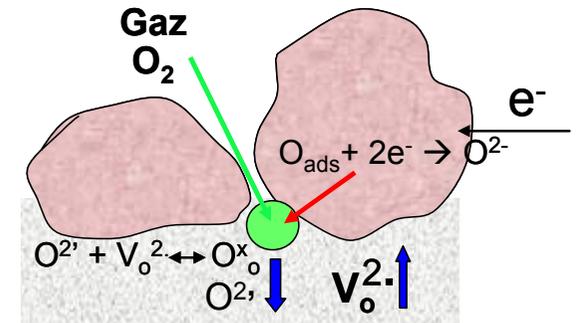


Zircone stabilisée à l'yttrium

(YSZ)  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (8%)



Cathode poreuse

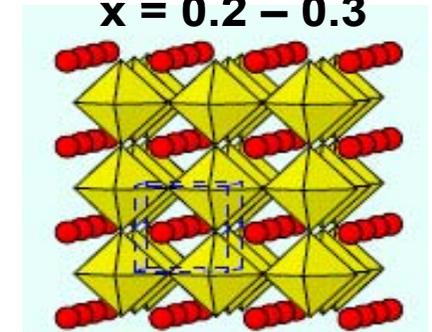


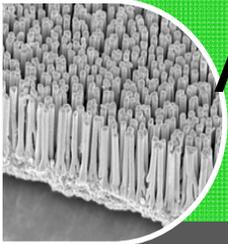
Structure perovskite

$AMO_3$

$(La_{1-x}Sr_x)_{1-\delta}MnO_{3-\delta}$

$x = 0.2 - 0.3$





# Avantage majeur des SOFC: Possibilité d'utiliser le gaz naturel comme combustible

CH<sub>4</sub>: Disponibilité immédiate, distribution aisée, réserves



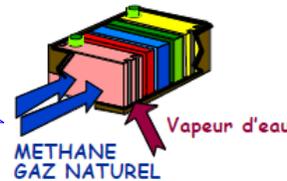
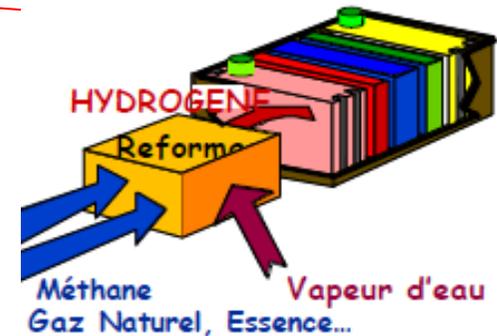
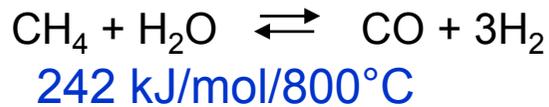
## Reformage externe

Oxydation partielle



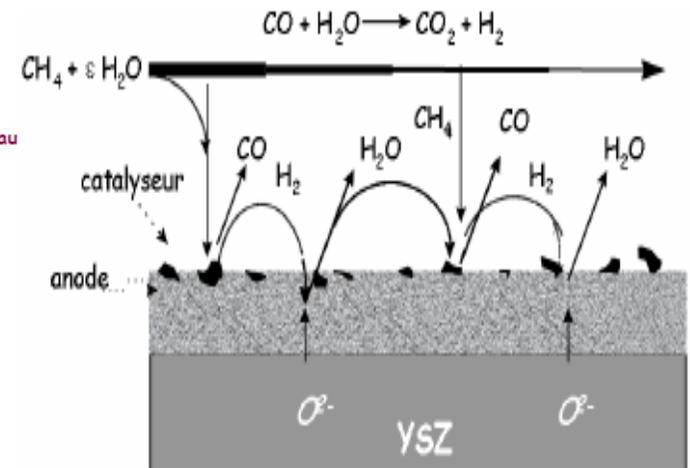
Transformation du CH<sub>4</sub> en gaz de synthèse (H<sub>2</sub>, CO,..)

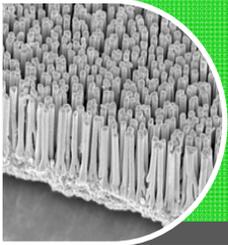
Vaporeformage



## Reformage interne

Associer le matériau d'électrode avec le bon catalyseur

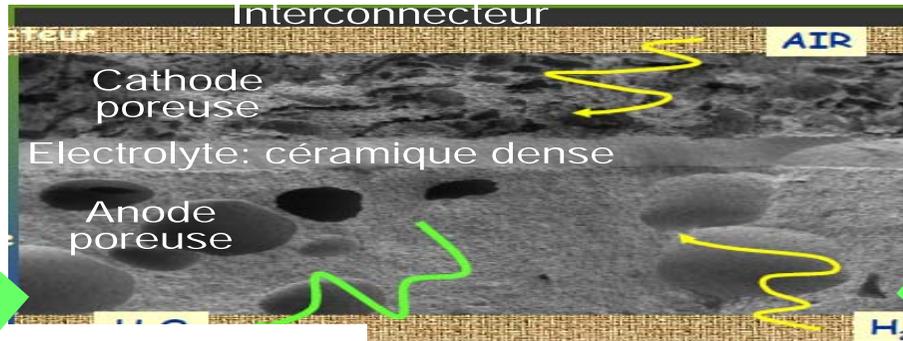




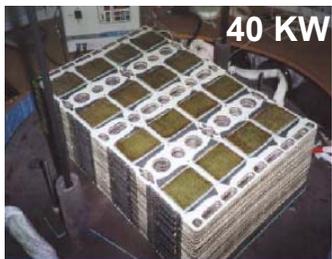
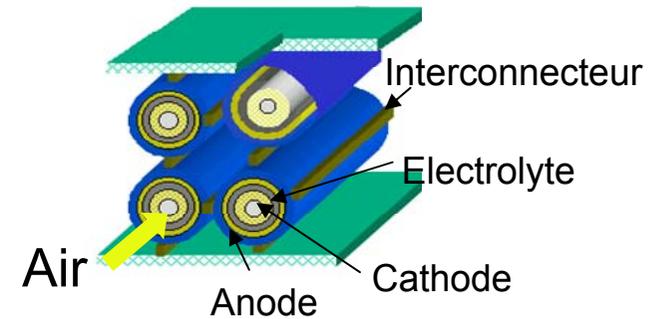
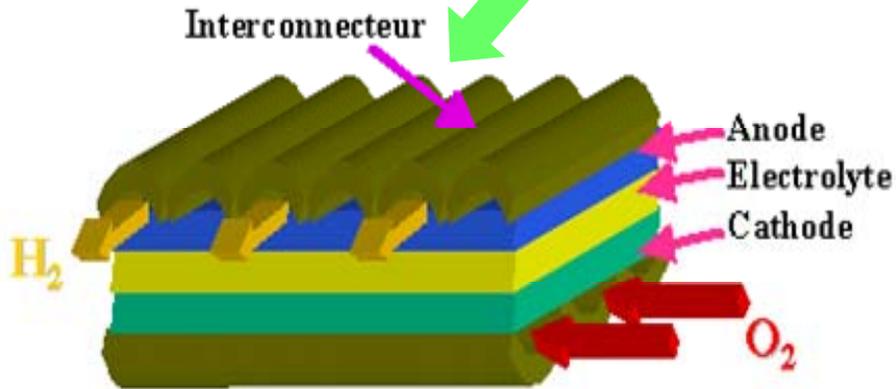
# Les différentes technologies de SOFC: 2 types de configuration

➔ Cœur de la pile

**Configuration planaire**



**Configuration tubulaire**



40 KW  
Ceramic fuel cell  
Technology Ltd



85 KW  
Tokyo Gas  
(Japan)

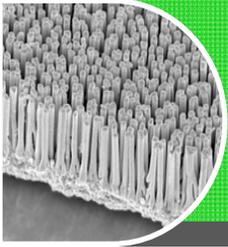


220kW  
SOFC/GT



100kW  
109 kWe, 64kW vapeur

**Siemens-Westinghouse**



# État actuel des travaux développement sur les piles SOFC

## ➤ Système attractif:

- Recherches soutenues et considérables depuis des décennies

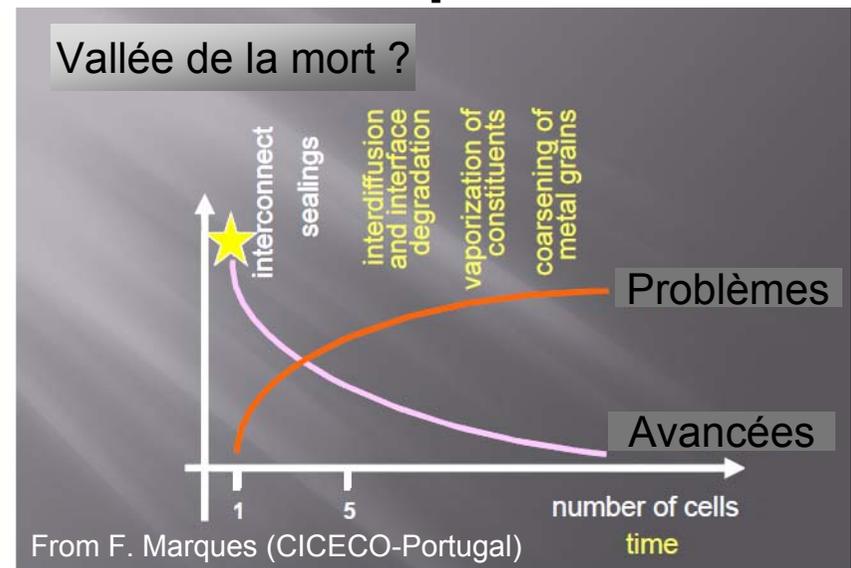
## ➤ Industriels intéressés:

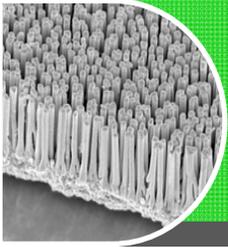
- Nombreux démonstrateurs
  - Rolls Royce (GB)
  - Haldor Topsoe (DK)
  - Wärtsilä (FIN)
  - Hexis (CH)
  - Start up: HC Starck (D),
  - Ceres power (GB)
  - Euro coatings (I)
  - St Gobain (F)

**Commercialisation tarde à venir ...**

## ➤ Problème: Température de fonctionnement trop élevée

- Manque de matériaux adéquats
  - ✓ soit au niveau des électrodes (phase évolution, ségrégation)
  - ✓ Soit au niveau des plaques dipolaires (dilatation et autres .. )
- Performances insuffisantes, coût élevé, vieillissement prématuré



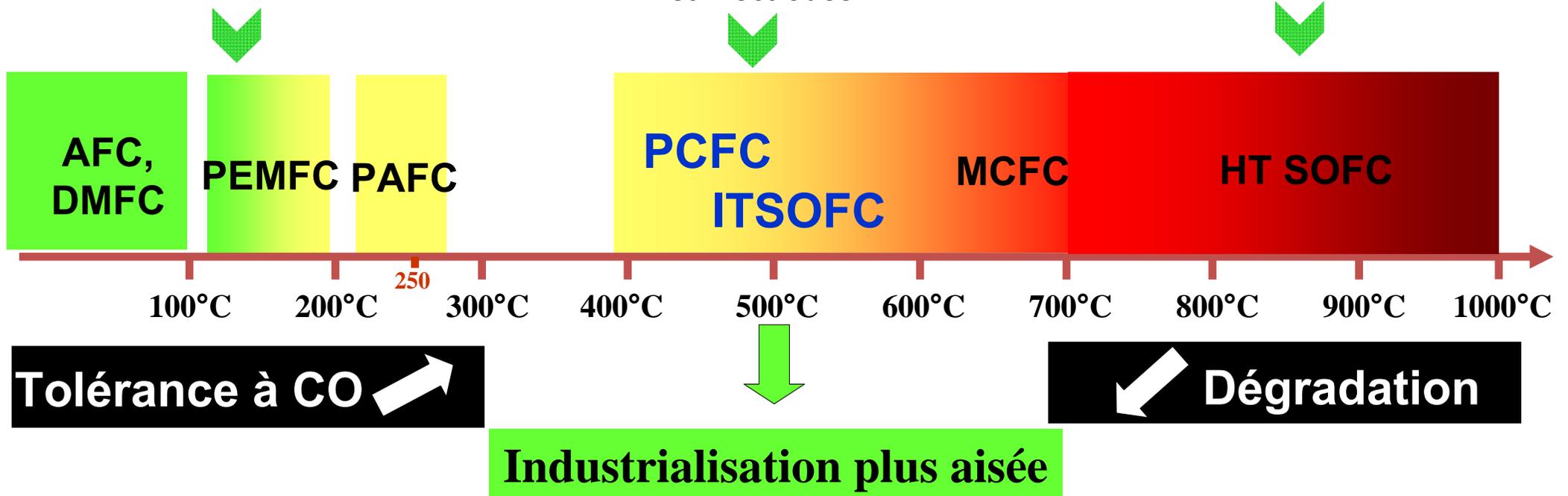


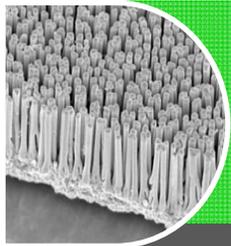
# Nouvelles tendances dans les recherches sur les PACS

- ✓ Membranes onéreuses
- ✓ Reformage complexe à BT
- ✓ Nécessité d'un catalyseur Pt
- ✓ Empoisonnement par S, Cl
  - ✓ Gestion de l'eau
- ✓ Pas de cogénération

- ✓ Reformage simplifié
- ✓ Fabrication bas coût
- ✓ Matériaux métalliques possibles
  - Pas de Pt
- ✓ Cyclage thermique plus aisé
- MAIS besoin de matériaux nouveaux: Électrolytes et Électrodes

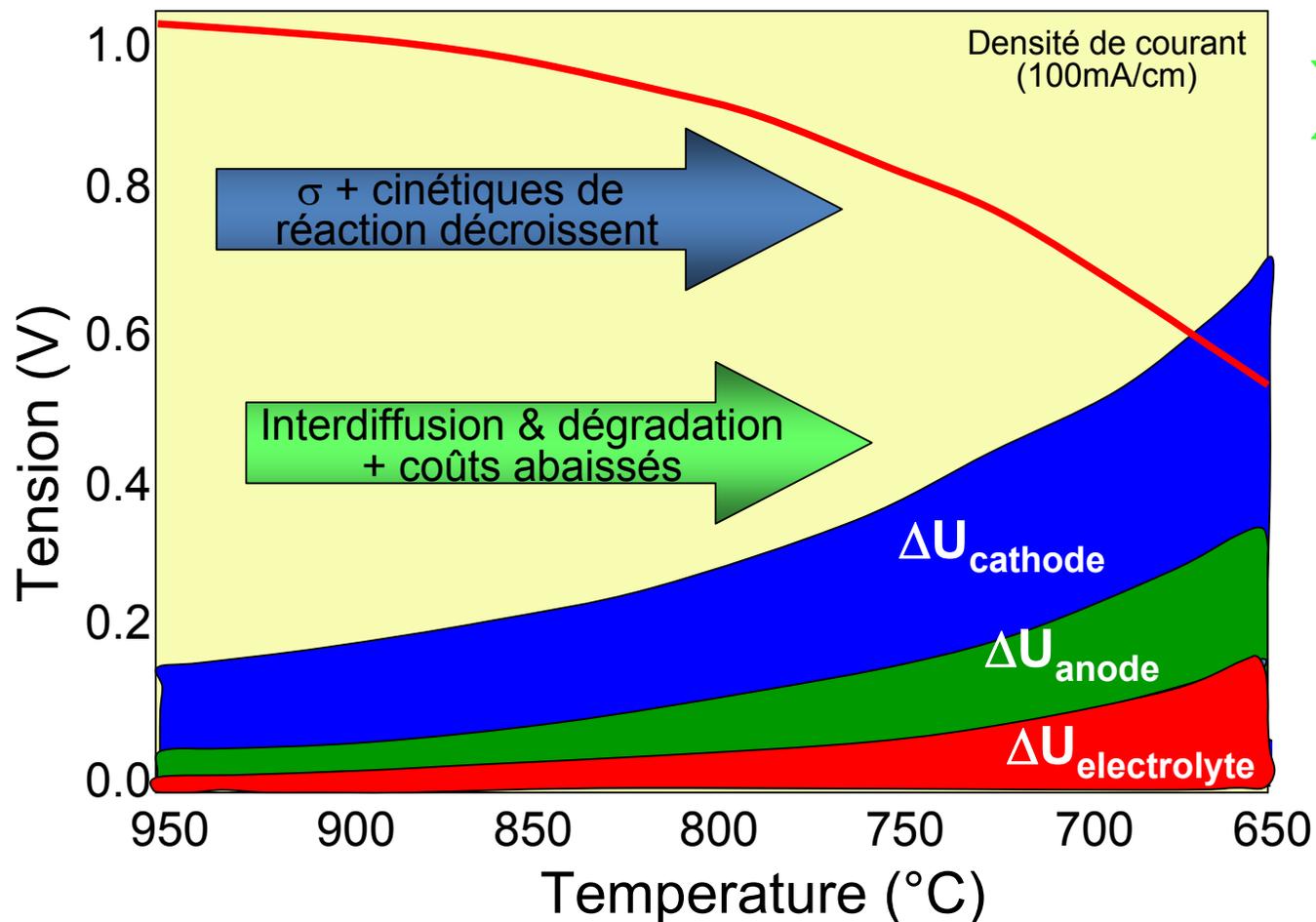
- ✓ Matériaux céramiques onéreux (interconnecteurs)
- ✓ Cyclage thermique difficile
- ✓ Temps de mise en route long
- ✓ Dégradation des électrodes
  - ✓ Durée de vie limitée





# Des piles SOFC à des piles plus basses températures (ITSOFC)

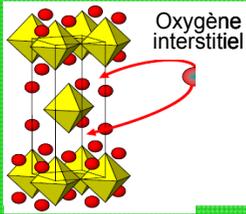
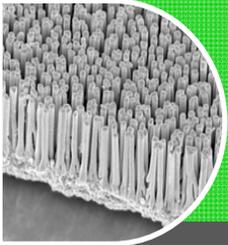
## Les basses températures et leurs conséquences



Utilisation de matériaux moins onéreux- Dégradations Limitées – Mise en forme plus facile.

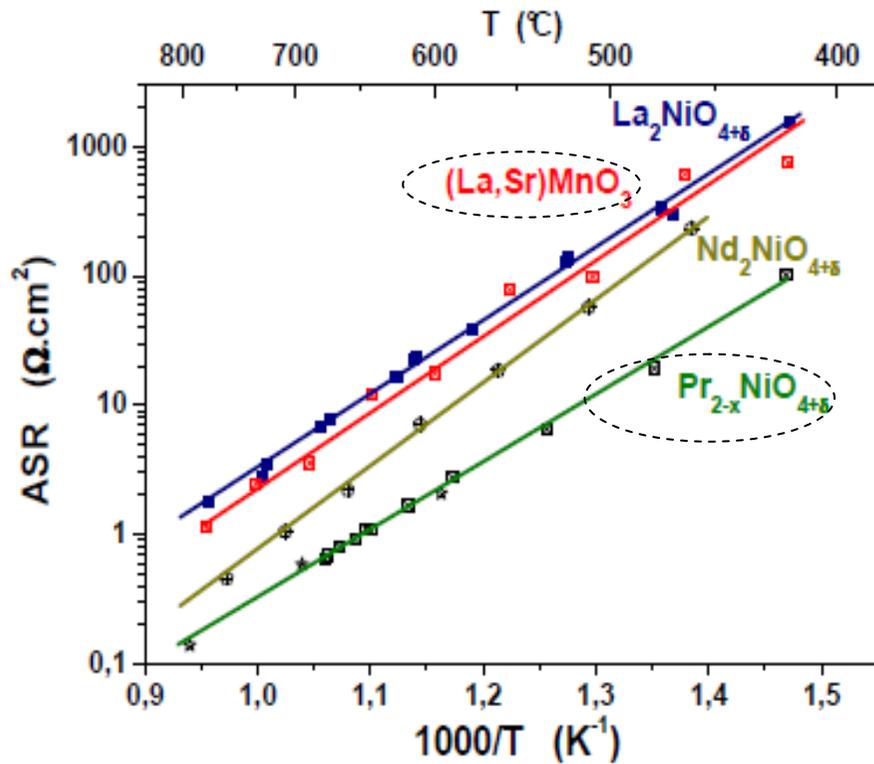
Cinétiques de réactions plus lentes –Surtensions Élevées –Performances moindres

Nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolytes

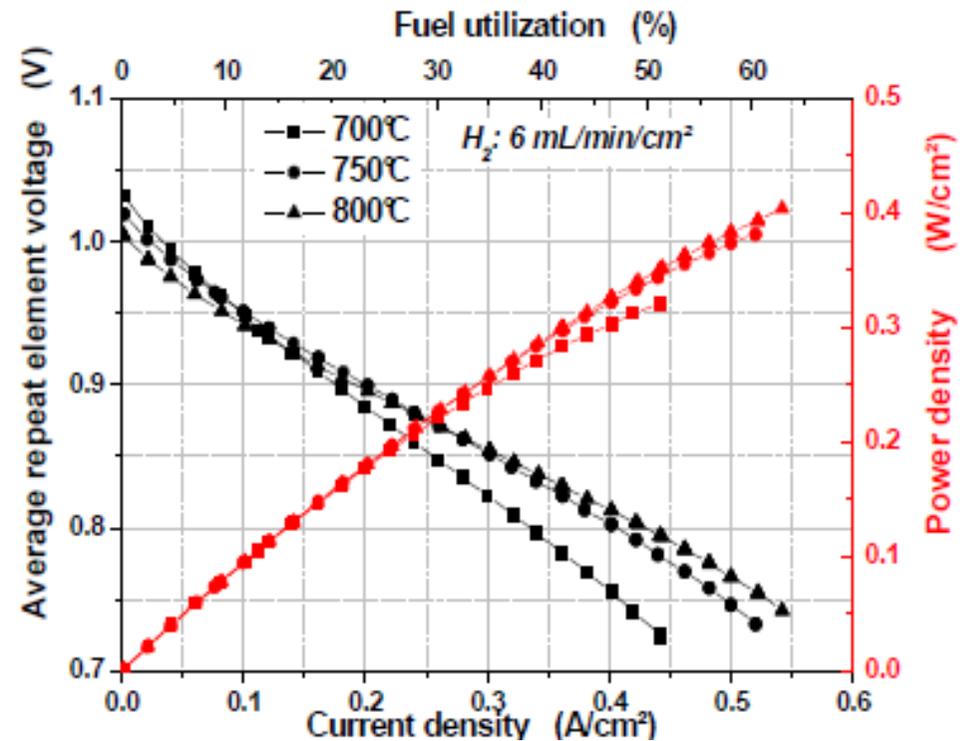


# Nouvelles cathodes pour les ITSOFC: Phases $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ( $\text{Ln}=\text{La, Nd}$ , $\text{M}=\text{Cu, Ni, ..}$ )

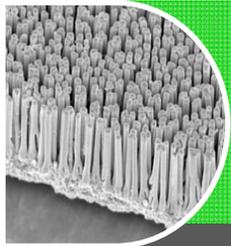
## ➤ Conductivité des phases $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$



## ➤ Leur comportement en Cellule



Comportement dans le temps ??



# Des piles ITSOFC aux piles PCFC: associer le meilleur des PEMFC et SOFC

**PEMFC**

(trop basse  
température  
80°C)

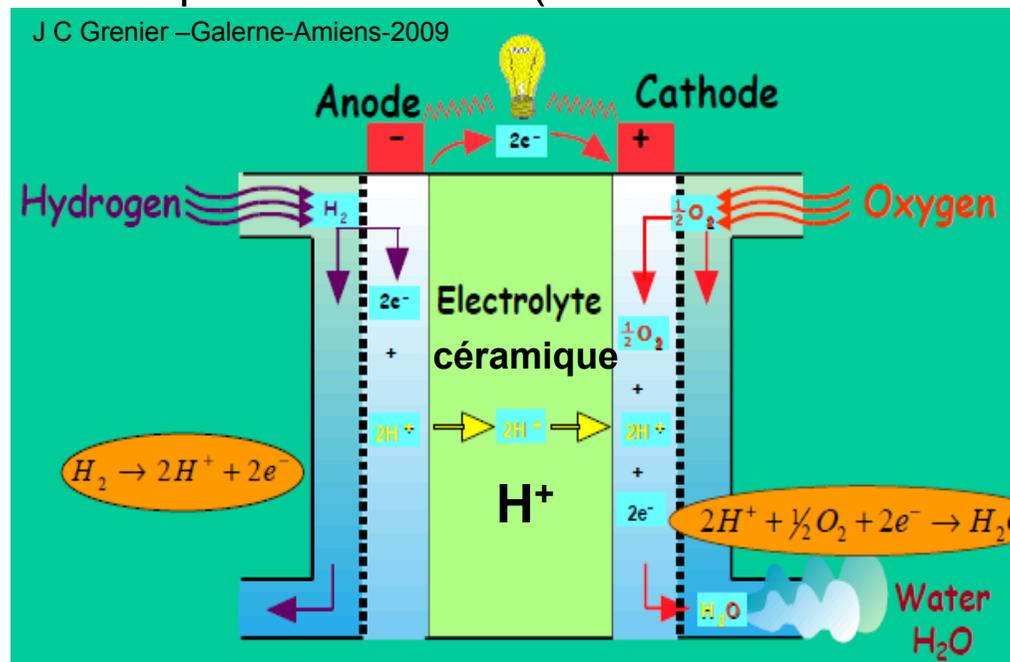
Conducteur protonique

Céramique

**SOFC**

(trop haute  
température  
>800°C)

Schématique d'une PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell)



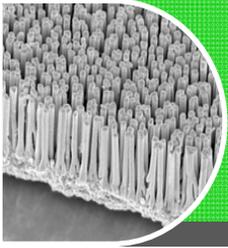
**Concept**

Nouvelles céramiques conductrices protoniques



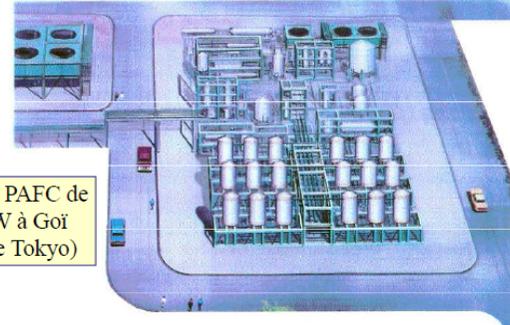
**...Réalisation**





# Applications des piles à combustible: Quelles sont elles ??

➤ Centrale électrique (1 à 10 MW)

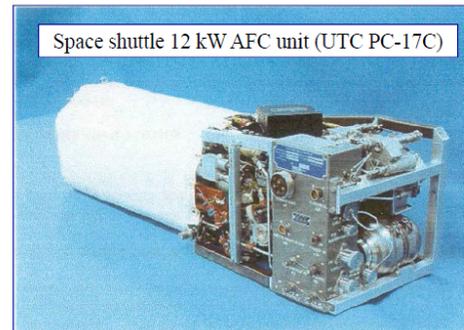


Centrale PAFC de  
11 MW à Gōi  
(baie de Tokyo)

➤ Véhicule électrique (10 à 200kW)

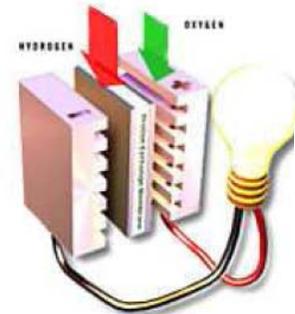


➤ Générateur spatial (1 à 50 kW)



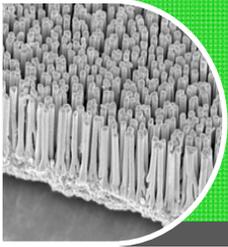
Space shuttle 12 kW AFC unit (UTC PC-17C)

➤ Applications domestiques (1 à 10 kW)



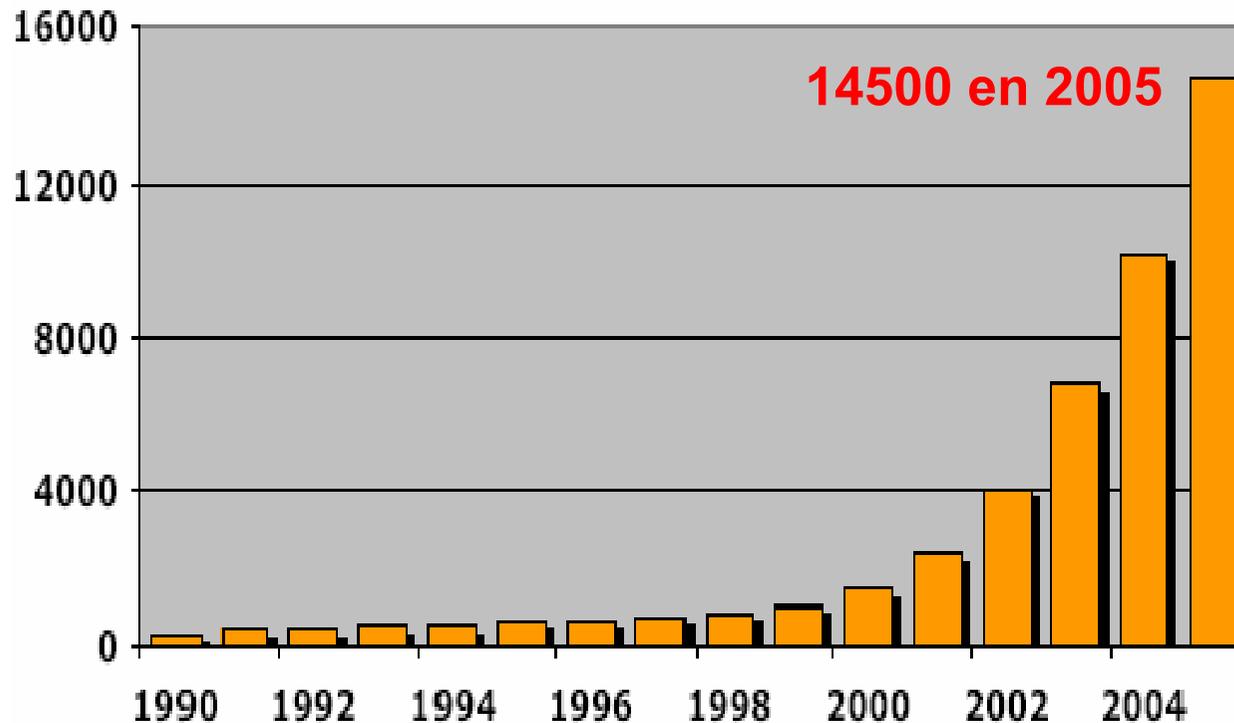
➤ Appareils électroniques portables (1 à 100 W)





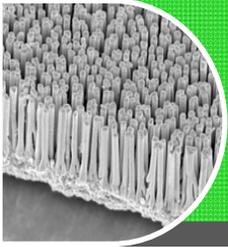
# Les applications des piles à combustible

➤ De plus en plus d'unités en fonctionnement ( 19700 en 2010)



➤ Toujours dans le domaine de la R&D, la commercialisation est constamment repoussée

**POURQUOI ?**



# Les grands défis de la pile à combustible



## Le combustible

- Choix de la filière de production
- Assurer un stockage et une distribution sûre
- Nécessite de créer une infrastructure



## Réduire le coût du kWh délivré par les PACS

- Batteries 100 – 120 € par KW
  - SuperCondensateurs 20 – 40 € par kW
  - PAC 4 à 6 k€ par kW
- } Un facteur 50



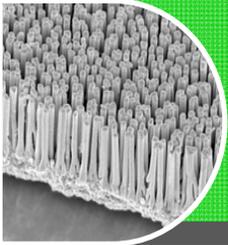
## Accroître les performances des PACS actuelles

- Meilleurs électrolytes, meilleurs catalyseurs, meilleures plaques bipolaires
- Augmenter la durabilité (encore loin du but ..)
- Meilleure synergie entre la PAC et le système (auxiliaires)

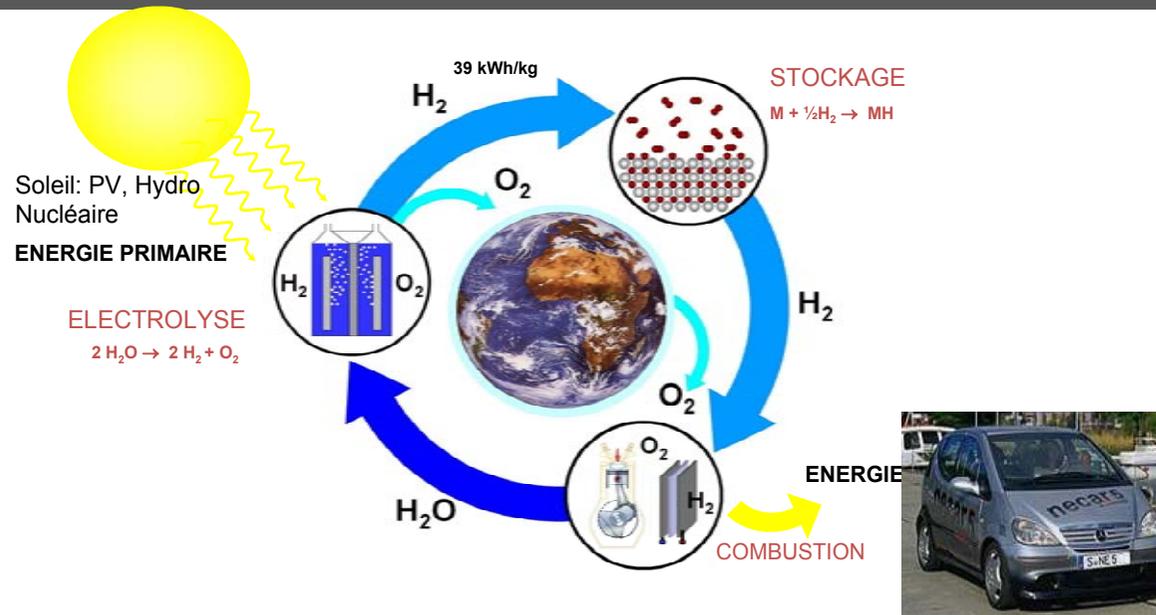


## Meilleure synergie entre les différents acteurs

- favoriser l'intégration des différents acteurs (systèmes + piles)



# Le Cycle de l'hydrogène ...



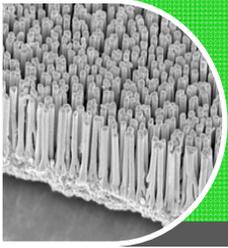
Soleil → Electricité  
 Conversion thermique ou  
 photovoltaïque  
**15%**

## Du solaire à l'hydrogène et à la voiture

Électrolyse de l'eau 70%	Compression transport de H <sub>2</sub> 60%	Pile à combustible Eff: 60%	Pile à combustible au volant 91%	0.15x0.7x0.60x 0.6x0.91 <b>= 2.5%</b>
-----------------------------	--	--------------------------------	-------------------------------------	---

- Chargeur/Transformateur 90%
- Efficacité de la batterie C/D 90%

- Puissance électronique 98%
- Moteur électrique 91%



# Conclusions

## ➤ Conclusion classique des exposés sur les PACS

*"La PAC est encore dans la période de R& D;  
10 à 15 ans sont encore nécessaires avant la commercialisation et  
la pénétration du marché "*

## ➤ Conclusion personnelle

*"Technologie vieille de plus 150 ans qui a toujours été une  
technologie d'avenir et qui malheureusement le restera  
encore pour quelques décennies"*

*Merci pour votre attention*

**François Orsini (Renault)**

Accumulateurs/piles à combustible dans le contexte du  
transport automobile (Hybrides, Véhicule électrique)