

LES PILES A COMBUSTIBLE

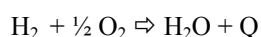
- 1 Un peu d'histoire ...
- 2 Le principe de fonctionnement
- 3 Les différents types de piles à combustible
- 4 L'état d'avancement des diverses filières de piles à combustible
- 5 Le combustible
- 6 Les grands domaines d'applications de la pile à combustible
- 7 Conclusions

1/ Un peu d'histoire ...

Après que Henry Cavendish ait identifié vers 1760 les principales caractéristiques de l'hydrogène, en l'espace de trente ans à partir de 1839, l'anglais William Grove découvre la pile à combustible, le français Gaston Planté découvre l'accumulateur au plomb (1859) et le belge Théophile Gramme découvre le moteur électrique (1869) : ainsi, dès le milieu du XIX^{ème} siècle, l'Europe créait les premiers éléments d'une chaîne complète de traction électrique « propre », précurseur des véhicules du futur que l'on attend vers 2020 ... soit 180 ans plus tard ! Entre-temps et depuis la découverte de Grove, la pile à combustible est tombée dans l'oubli jusqu'au début des années soixante quand *General Electric* l'a reprise pour la développer et en installer deux modules de 1 kW dans les premières capsules spatiales Gemini : c'est le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie.

2/ Le principe de fonctionnement

Il est extrêmement simple : il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale universellement connue¹ :



Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte ; c'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Cette réaction électrochimique peut intervenir dans une large gamme de températures, de 70°C à 1000°C. Selon le niveau de température retenu, la nature de l'électrolyte et des électrodes, les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient, mais le principe général est inchangé.

¹ Deux ouvrages récents peuvent être consultés pour en savoir plus sur la pile à combustible :

- **La Pile à Combustible**, Structure - Fonctionnement - Applications, *Mézière Boudellal*, Editions Dunod, juin 2007
- **Piles à combustible, principes, modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés**. *Benjamin Blumier et Abdellatif Miraoui*. Editions Ellipses- Technosup, 2007, 192 pages - ISBN 978-2-7298-3107-3. **Fiche 5.2.1**

Révision : avril 2008

Source : AFH2 – Th. Alleau

3/ Les différents types de piles à combustible

Le tableau I ci-après détaille les divers types de piles couramment développées et la figure 1 décrit le principe de fonctionnement du type dit « acide à polymère solide » (PEMFC)

Type de pile ²	Electrolyte	T (°C)	Domaine d'utilisation
Alcaline (AFC)	potasse (liquide)	80	Espace, transports. Gamme : 1 - 100 kW
Acide polymère (PEMFC et DMFC)	polymère (solide)	80	Portable, transports, stationnaire Gamme : 10 mW – 100 kW
Acide phosphorique (PAFC)	acide phosphorique (liquide)	200	Stationnaire, transports Gamme : 200 kW - 10 MW
Carbonate fondu (MCFC)	sels fondus (liquide)	650	Stationnaire Gamme : 500 kW - 10 MW
Oxyde solide (PCFC)	céramique (solide)	400 à 600	Stationnaire, transports Gamme : 1 kW - 10 MW
Oxyde solide (SOFC)	céramique (solide)	600 à 1000	Stationnaire, transports Gamme : 1 kW - 10 MW

Tableau I - Les différents types de piles à combustible

Toutes ces piles fonctionnent généralement autour d'un point qui correspond à un rendement brut de l'ordre de 50%.

Entre ces divers types, un utilisateur potentiel fera un choix selon les paramètres qui lui sont imposés par son cahier des charges, comme :

- **la température de fonctionnement** : ce choix dépend du temps de démarrage souhaité, du souhait ou non de valoriser la chaleur produite et des contraintes d'environnement. C'est ainsi qu'on choisit la PEMFC pour les véhicules automobiles légers, la basse température permettant à la fois un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur par les systèmes classiques actuels. C'est ainsi qu'on choisit la PEMFC (ou la DMFC) pour des applications portables. Et c'est ainsi qu'on pourra choisir la MCFC, PCFC ou SOFC si on veut profiter au mieux de l'énergie résiduelle contenue dans ses rejets thermiques à haute température pour alimenter un cycle thermodynamique aval.
- **la durée de vie** : les piles « tout solide » (PEMFC/DMFC et PCFC/SOFC) peuvent prétendre à des durées de vie sensiblement supérieures à celles qui exigent la manipulation et le transfert d'un électrolyte liquide, lequel est -de surcroît- à l'origine de phénomènes de corrosion pas toujours faciles à contrôler. La PEMFC, retenue par les américains pour les futures stations lunaires, a -par exemple- déjà fait la preuve d'un bon fonctionnement au delà de 50 000 heures.
- **les contraintes de volume et masse** : selon que l'application est mobile (portable, transports) ou fixe (générateurs stationnaires), on peut être amené à faire des choix différents. Par exemple, la PEMFC se présente actuellement comme la plus compacte (2kW/litre et 1,4kW/kg pour la pile seule et 500 W/litre et par kilo environ pour le système générateur électrique complet) et a été ainsi sélectionnée pour la quasi totalité des projets de générateurs mobiles.
- **l'échéance** : les divers types de piles ne sont pas aujourd'hui au même stade de développement : c'est ainsi que les plus développées sont les PAFC de 200 kW (PureCell™ 200, ex-PC 25) de UTC Power (ex-ONSI

² AFC : Alkaline Fuel Cell, PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell, DMFC: Direct Methanol Fuel Cell, PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell, MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell, PCFC: Protonic Ceramic Fuel Cell, SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

Corp.), disponibles et déjà vendues à plus de 270 exemplaires (fin 2007) alors que les PEMFC -aujourd'hui au stade de prototypes- ne devraient être construites en grande série qu'à partir de 2010.

- le coût attendu : du fait de son marché potentiel (les générateurs portables et le transport automobile) et de son fort développement probable, la pile PEMFC sera très vraisemblablement celle qui atteindra les prix les plus bas (on estime généralement que ce prix pourrait atteindre 50 €/kilowatt pour les applications automobiles à durée de vie limitée à 3000 heures et 500-1000 €/kW pour les applications stationnaires à durée de vie supérieure à 30 000 heures). Mais d'autres considérations (le coût du système, son intégration dans un process complexe, la nécessité de valoriser les rejets thermiques, la nature du combustible, ...) peuvent conduire à un autre choix de pile à combustible.

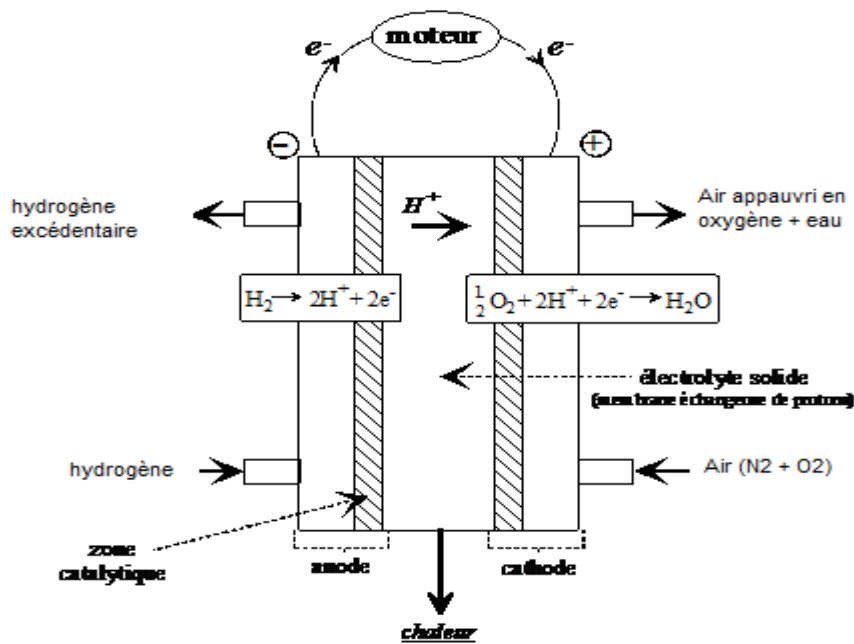


Fig. 1 - Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC

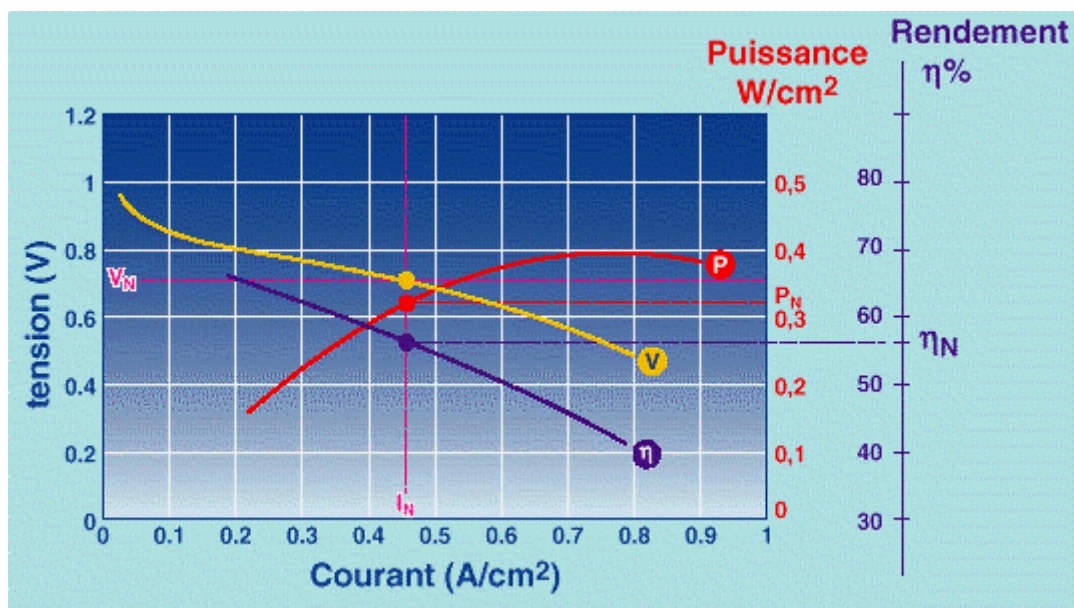


Fig. 2 – Caractéristiques électriques de la pile PEMFC

4/ L'état d'avancement des diverses filières de piles à combustible

■ la pile AFC

La pile alcaline a été essentiellement développée pour l'espace après que les premières piles de type acide, testées en laboratoire pour les vols spatiaux Gemini, n'aient pas donné toute satisfaction du fait de l'absence de membrane électrolyte performante. Aujourd'hui, ce type de pile (en 2 modules de 5 kW), accompagne tous les vols habités de la NASA et donne entière satisfaction.

En Europe, à l'occasion du projet spatial européen Hermès une technologie de même type avait été retenue et développée chez Siemens et la société belge Elenco. Ce projet a été par la suite abandonné et, en 1994, une société anglaise (Zevco) avait repris les connaissances acquises par Elenco pour tenter de les valoriser dans le domaine du transport terrestre. C'est ainsi qu'un prototype de taxi londonien a été équipé, en juillet 1998, d'une pile AFC de 5 kW pour charger les batteries d'un système de propulsion hybride alimenté en hydrogène stocké à bord. Depuis, cette société a déposé son bilan mais d'autres sociétés nord-américaines ont repris ce flambeau (Astris Energi et GreenVolt Power Corp.)

Cette technologie est simple et pourrait permettre d'atteindre des coûts assez bas mais, de par son principe, elle est handicapée par un inconvénient lié à la nécessité de devoir traiter l'air (source de comburant oxygène pour la pile) pour éliminer le CO₂, polluant majeur de la solution de potasse utilisée comme électrolyte.

(pour plus de détails, voir la fiche 5.2.3)

■ la pile PEMFC

Ce type de pile est celui sur lequel sont actuellement concentrés les plus gros efforts de développement grâce essentiellement à l'utilisation d'une membrane électrolyte à conduction protonique qui a été conçue pour l'électrolyse chlore-soude (la membrane Nafion™ commercialisée par le chimiste Du Pont de Nemours). Ce constat tient au fait que la pile PEM a été retenue, par tous les grands constructeurs automobiles, comme convertisseur électrochimique des véhicules légers et lourds (bus) du futur et par toutes les grandes sociétés de matériel électronique (en concurrence avec sa cousine DMFC) pour l'alimentation de leurs produits portables (téléphones cellulaires, micro-ordinateurs, caméscopes, ...). Ces efforts de recherche pour augmenter les performances et diminuer le coût, aussi bien de la pile elle-même que de ses périphériques, sont à la hauteur de l'enjeu, c'est à dire considérables : par exemple, l'ex Alliance Ballard - DaimlerChrysler - Ford avait déjà investi plus d'un milliard de dollars sur le sujet, en moins de trois ans, à fin 1999 ! Tous les grands constructeurs

Fiche 5.2.1

Révision : avril 2008

Source : AFH2 – Th. Alleau

automobiles mondiaux ont maintenant lancé des prototypes et de petites séries de 20 à 60 véhicules hybrides à pile à combustible sont mises sur le marché de la location depuis le début 2003. Autour de ce développement se sont ensuite greffées de nombreuses applications dans toutes les gammes de puissances depuis le watt jusqu'à 250 kW.

(pour plus de détails, voir la fiche 5.2.2)

■ la pile PAFC

La partie la plus visible de l'activité PAFC dans le monde se résume à celle de la société américaine *UTC Power* qui commercialise la pile *PureCell™* de 200 kW depuis plusieurs années avec un certain succès (plus de 8 millions d'heures de fonctionnement cumulées fin 2007). Leur coût est voisin de 3000-4000 US\$/kW.

(pour plus de détails, voir la fiche 5.2.4)

■ la pile MCFC

Une quarantaine (fin 2007) de piles de 300 kW (DFC300) à 2,4 MW (DFC3000) ont été construites et testées depuis plusieurs années par *FuelCell Energy* (USA) en collaboration avec *MTU* (Allemagne), et *MCFC Research Ass.* (Japon). Leur faiblesse provient des problèmes de corrosion mais leur avantage est lié à des rejets thermiques à une température suffisamment élevée pour être valorisée par une seconde chaîne thermodynamique à turbine.

(pour plus de détails, voir la fiche 5.2.5)

■ La pile PCFC

Cette pile est la dernière née dans la famille des piles à combustible. Elle est née de la recherche des avantages cumulés de la pile PEMFC (dont le double inconvénient est la température limitée de l'électrolyte et le besoin d'un catalyseur précieux, le platine, et dont l'avantage est la libération de la vapeur d'eau à la cathode) et de la pile SOFC (dont l'inconvénient est la température trop élevée qui interdit l'utilisation de couples métal-céramique). Elle s'appuie sur la recherche de céramiques conductrices protoniques dans la gamme 400-600°C qui peuvent être des oxydes d'Yttrium dopés (Ce, Ba, ...). Les travaux de recherche ont démarré au début des années 2000 et ce type de pile, très séduisante, n'en est qu'au stade de la recherche avancée.

■ la pile SOFC

Ce type de pile suscite actuellement un très grand intérêt compte tenu de ses performances présentes et potentielles ; en effet, le haut niveau de température des rejets thermiques (de l'ordre de 600 à 800°C) permet une valorisation intéressante au travers de cycles combinés (on peut attaquer une turbine en sortie de pile, puis valoriser thermiquement des rejets à 3-400 °C), ce qui conduit à un rendement global (électrique + thermique) supérieur à 80%. Il fait l'objet d'efforts importants aussi bien aux USA sous l'impulsion du DOE, qu'au Japon dans le cadre du programme NEDO, et qu'en Europe avec l'aide des programmes européens des PCRD successifs.

Deux grandes familles technologiques sont développées :

⇒ la technologie cylindrique, dont *Siemens (ex Siemens-Westinghouse)* est le leader ; elle a déjà cumulé plus de 70 000 heures de fonctionnement et des prototypes de 100 et 200 kW fonctionnent avec succès depuis 1998 (SFC 200 de 125 kW). Le coût attendu est de 1000 \$/kW pour une installation de 5 MW³.

⇒ la technologie plane, plus complexe mais potentiellement plus compacte et peut-être plus économique, développée au Japon et en Europe, et dont les prototypes en test sont au niveau de quelques kW. Les acteurs européens sont : *Hexis* (Galileo 1000N de 1 kW), les laboratoires allemands de Jülich (qui ont repris la technologie développée par Siemens) et Stuttgart, Siemens, les laboratoires hollandais de ECN, et en France une entente CNRS et CEA qui ont démarré des développements technologiques sur le sujet depuis quelques années.

(pour plus de détails, voir la fiche 5.2.6)

³ Innovator's Digest, Sept. 29, 1998

5/ Le combustible

Quand l'intérêt pour la pile à combustible s'est réveillé vers la fin des années 80, les développements ont porté bien davantage sur la pile que sur le combustible, sur la base de l'état des connaissances respectives de l'époque. Aujourd'hui, du fait des progrès technologiques obtenus sur les divers types de piles, force est de constater qu'un déséquilibre inverse risque d'apparaître si le développement de la filière « combustible » en reste au niveau actuel.

Le **seul** combustible d'une pile à combustible est l'**hydrogène**. Par déformation, on évoque parfois des piles à combustible à méthanol, éthanol, gaz naturel ... Ce sont en fait des piles à reformage dit « interne », c'est-à-dire des piles dans lesquelles ces combustibles sont effectivement introduits au niveau de l'anode de la pile, mais qui sont transformés, in situ, en hydrogène sous l'effet de la température et d'un catalyseur. Par exemple, la pile dite « à méthanol direct » ou DMFC qui n'est autre qu'une pile PEMFC incorporant la transformation anodique du méthanol ; cette transformation, catalysée par du ruthénium qui s'ajoute au platine, se paye par une baisse des performances globales mais peut être plus simple si on considère l'ensemble du processus.

6/ Les grands domaines d'applications de la pile à combustible

Il y a aujourd'hui trois grands domaines dans lesquels on promet un brillant avenir à la pile à combustible : le portable, le transport et le stationnaire.

- *Le portable*⁴

Dans cette famille on inclut essentiellement le téléphone mobile (qui consomme une puissance de l'ordre de 100 mW) et l'ordinateur portable (qui consomme une puissance de l'ordre de 20 W). Ces deux applications connaissent une très forte croissance, mais sont de plus en plus handicapées par l'autonomie de leur batterie, même la plus performante comme la batterie lithium-ion. Cette dernière atteint aujourd'hui une énergie spécifique de l'ordre de 130 à 150 Wh/kg, qui n'augmentera probablement plus significativement et qui laisse classiquement quelques jours d'autonomie à un téléphone et environ 3 heures à un ordinateur portable. Or les clients demandent 5 à 10 fois mieux.

La solution qui apparaît et qui fait l'objet de recherches importantes, essentiellement aux USA⁵, au Japon⁶, en France et en Corée⁷, est une micro-pile à combustible de type PEMFC ou DMFC, généralement couplée à une batterie Li-ion comme chargeur. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir (hydrogène ou méthanol) : on rechargera son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes, et chaque recharge donnera 2 à 3 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle... pour le même encombrement !

L'engouement pour ce secteur est tel⁸ qu'aujourd'hui de nombreux congrès internationaux ne traitent que de ce sujet ; on en est actuellement au stade des prototypes préindustriels et le premier produit commercial est apparu début 2008 avec le chargeur de batteries *24-7 Power Pack* d'une puissance de 1 Watt sous 3,6 – 5,5 Volt, de l'américain Medis Technologies Ltd. qui assure 30 heures d'utilisation d'un téléphone portable. Il est disponible sur Internet au prix de 26,99 \$ via le site <http://mytreo.net/store/xproduct.php?xProd=1126>.

⁴ Voir <http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/surveys/2006-Portable.pdf>

⁵ Medis Tech., MTI MicroFuel Cell, Manhattan Scientifics, Inc., en particulier

⁶ Toshiba, KDDI, Hitachi, Seiko, NTT DoCoMo, Casio, Sony, Sanyo, NEC

⁷ Samsung, LG Chemical

⁸ *Mon téléphone carbure au méthanol*, Le Monde, mercredi 1^{er} mars 2000.



Le chargeur 24-7 Power Pack de Medis Tech.

▪ *Le transport*⁹

C'est le domaine d'application qui est à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90.

Dans ce domaine, de nombreux prototypes ont vu le jour depuis 1993, tous de type PEMFC, parmi lesquels:

- ⇒ le canadien **Ballard** en collaboration avec DaimlerChrysler, le pionnier, avec 6 bus (pile de 200 kW) testés pendant deux ans à Vancouver et à Chicago, puis une flotte de 30 bus en place depuis 2003 dans 10 villes européennes, dans le cadre des programmes européens CUTE et ECTOS et maintenant HyFleet :CUTE (voir la fiche 9.2.1), 6 autres dans le cadre du programme australien et d'une petite flotte à Pékin depuis la fin 2005.
- ⇒ l'allemand **Daimler** (ex DaimlerChrysler), qui a réalisé 60 exemplaires de la *F-Cell* construits sur une base Class A, en 2005, et qui en développe une nouvelle série sur la base de la Class B.
- ⇒ Les américains **General Motors** (avec ses prototypes les plus récents HydroGen3, et Sequel en 2005) et **Ford** (avec ses prototypes FCV Hybrid sur base Focus)
- ⇒ les japonais **Toyota** (avec ses prototypes FCHV et ses concept-car FINE-X et FINE-T en 2006), **Nissan** associé à **Renault** (avec ses prototypes X-Trail), **Honda** (avec ses prototypes FCX)
- ⇒ Le coréen **Hyundai**, avec son prototype Santa Fé FCEV et Tucson 4x4 puis i-Blue en 2007,
- ⇒ Le français **PSA** qui a présenté ses prototypes Taxi à la mi-2001, puis H2O et Quark.
- ⇒ Le Chinois **SAIC** avec ses prototypes Start 1, 2, 3 et Shanghai en 2007

La plupart de ces constructeurs ont commencé à mettre en place des mini-flottes de 5 à 60 véhicules dès 2003, mais n'envisagent pas de construction en série avant 2015 – 2020, au mieux.

Le combustible utilisé jusqu'ici est de l'hydrogène stocké à bord sous pression (350 bars puis 700 bars) dans des réservoirs en composite, extrêmement légers.

⁹ Voir <http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/surveys/2007-Light-Duty-Vehicle.pdf>
et <http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/surveys/2006-Bus.pdf>

Par ailleurs, il faut aussi noter un intérêt croissant de constructeurs navals (navires civils et militaires) pour la pile PEMFC pour les sous-marins (chantier allemand DWV et espagnol Navantia), et la pile MCFC pour les navires côtiers.

- *Le stationnaire*¹⁰

Compte tenu des nouvelles lois sur la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels, en particulier au Japon et aux USA.

Dans ce domaine, l'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications: la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kW) et la production individuelle (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 1-5 kWe).

Dans le premier domaine, on trouve essentiellement l'activité de

- UTC Power (USA) avec ses piles PAFC PureCell™ 200 de 200 kW dont plus de 270 exemplaires ont été vendus dans le monde à la fin 2007.
- FuelCell Energy (USA) avec ses piles MCFC dans la gamme 300 – 3000 kW, dont plus de 40 exemplaires ont déjà été vendus.

Dans le deuxième domaine de la production individuelle (habitat), plusieurs projets sont en cours de réalisation :

⇒ Le plus important est un programme de test en vraie grandeur qui a démarré en 2005 au Japon avec plusieurs industriels : 400 installations fonctionnent en site réel et font l'objet d'un suivi technique.

Ces piles sont toutes alimentées en combustible fossile (généralement le gaz naturel ou kérosène).

Les premières commercialisations sont attendues vers 2009, en particulier au Japon.

7/ Conclusions

Depuis une vingtaine d'années et du fait de leurs performances énergétiques et environnementales, les piles à combustible connaissent un développement spectaculaire comme en témoignent les figures 3 à 6 extraites de *FuelCellToday* qui montrent que plus de 25 000 piles à combustible ont été fabriquées de 1995 jusqu'à la fin 2007. La plus grande partie correspond aux deux secteurs du portable et du petit stationnaire. Plus de 90% de la technologie utilisée est de type PEMFC/DMFC.

Les caractéristiques techniques obtenues aujourd'hui sont très proches de celles attendues des points de vue des performances massiques (1.5 kWe/kg) et volumiques (plus de 2 kWe/litre) et de la fiabilité (la technologie PEM a été validée aux USA sur plusieurs dizaines de milliers d'heures) et seul le coût reste un obstacle majeur à leur diffusion, en particulier dans le domaine du transport et, dans une moindre mesure, dans celui du portable et du stationnaire : l'état de la technologie actuelle permettrait de construire en grande série des modules de piles à combustible au niveau de 500 à 1000 Euros/kW (ce qui conviendrait pour le stationnaire ou les bus), mais le manque de diffusion ne les rend disponibles qu'autour de 5000 Euros/kW. L'objectif à atteindre pour satisfaire les contraintes du marché automobile (véhicules légers) est de 30-50 Euros/kW, ce qui ne pourra être atteint sans rupture technologique ... aujourd'hui non encore identifiée.

En France, les Pouvoirs Publics sont devenus sensibles au développement de cette technique : c'est ainsi que :

- le Ministère de la Recherche a mis en place, en 2005, l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dont l'un des pôles est dédié à l'hydrogène et aux piles à combustible (programme PAN-H),
- qu'un CNRT¹¹ sur la pile à combustible a été créé à Belfort
- et que des Conseils Régionaux et Généraux co-financent des actions sur le sujet : comme les régions Lorraine pour Alpeha et Rhône-Alpes avec le CEA¹² via le Pôle de compétitivité TENERDIS.

¹⁰ Voir <http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/surveys/2007-Large-Stationary.pdf> et <http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/surveys/2006-Small-Stationary.pdf>

¹¹ Centre National de Recherche Technologique

¹² Commissariat à l'Energie Atomique

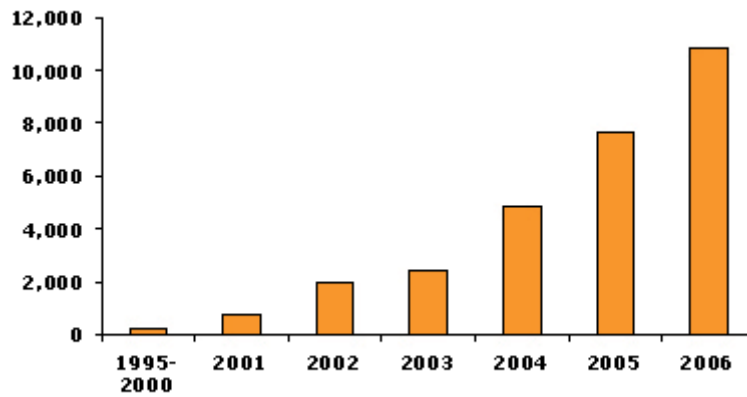


Fig. 3 – Production cumulée de piles à combustible « portables » dans le Monde (info FuelCellToday)

Annual and Cumulative New Units

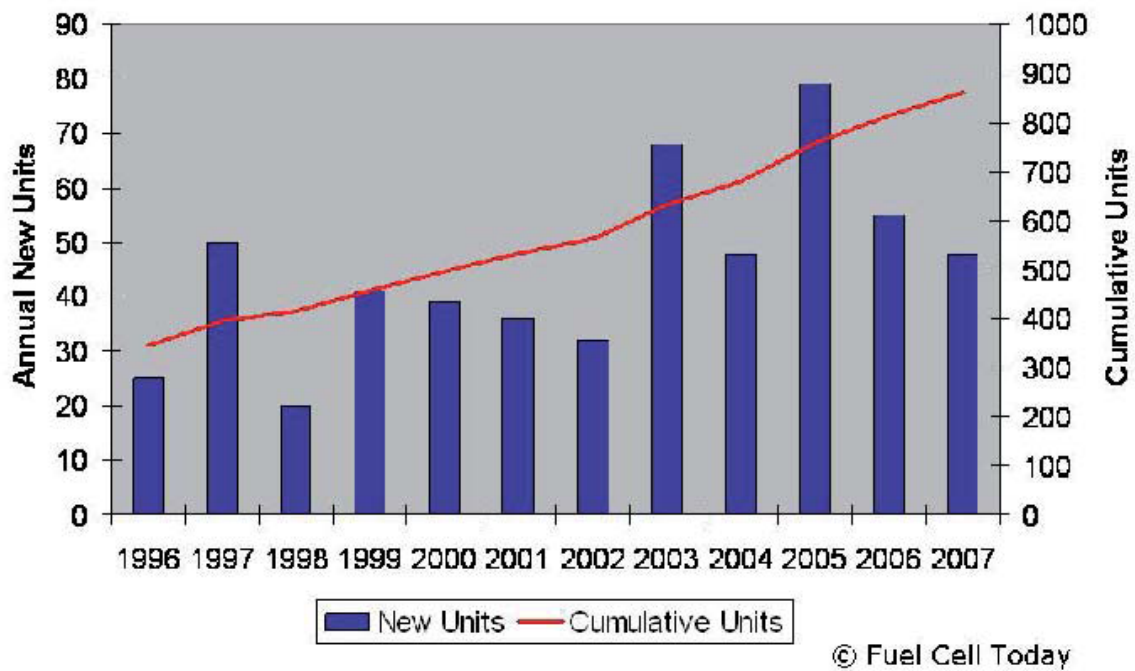


Fig. 4 – Production cumulée de piles à combustible « gros stationnaire » dans le Monde (info FuelCellToday)

Cumulative Small Stationary Units

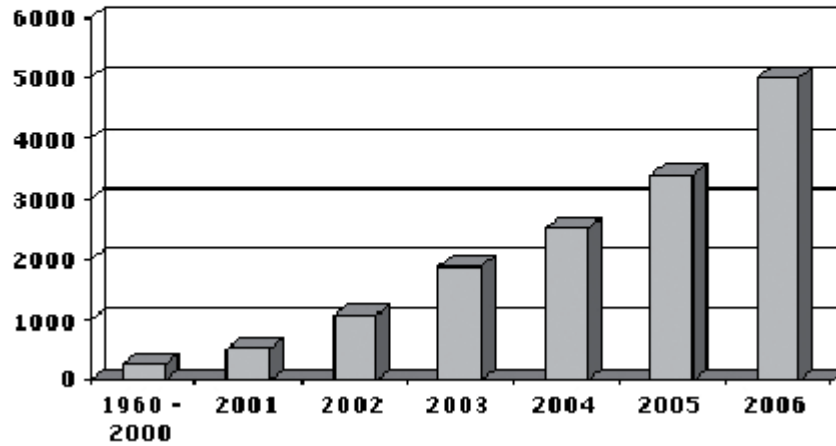


Fig. 5 – Production cumulée de piles à combustible « petit stationnaire» dans le Monde (info FuelCellToday)

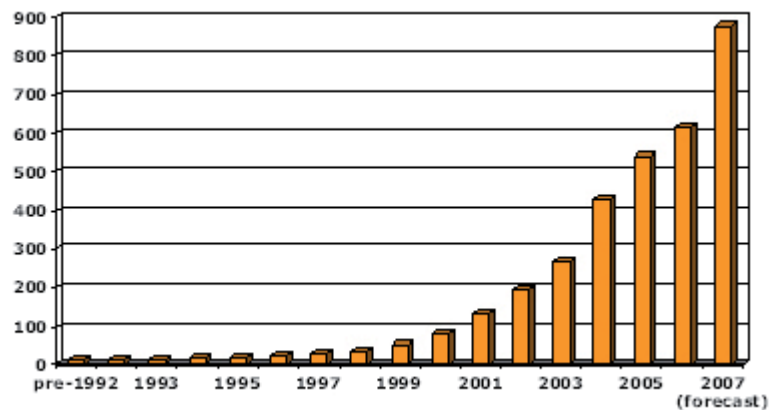


Fig. 6 – Production cumulée de piles à combustible « véhicules légers» dans le Monde (info FuelCellToday)