



**Aperçu général sur les
technologies de piles à
combustible**



Les piles à combustible

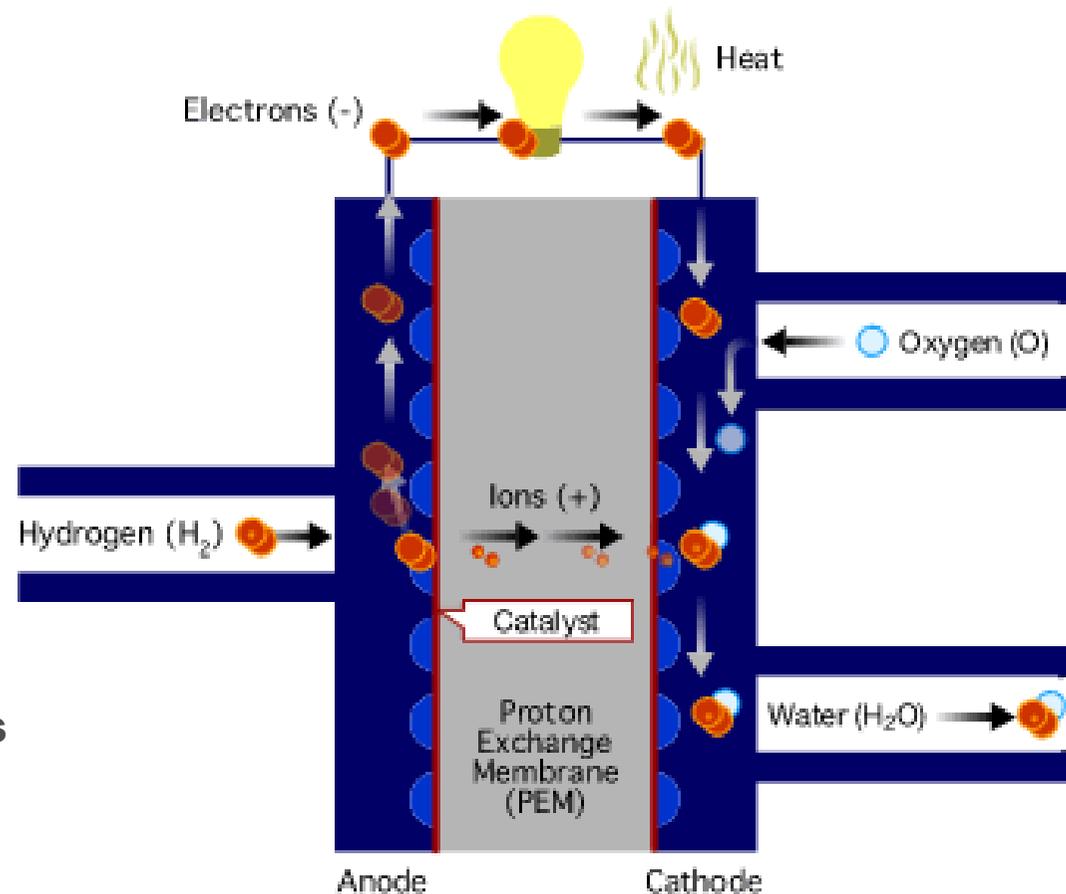


Les technologies



Principes généraux (1)

- Conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique par oxydation catalytique d'un combustible.
- La conversion directe permet un rendement élevé
- Le combustible est fréquemment l'hydrogène. L'oxydant est généralement l'oxygène de l'air
- Lorsque l'hydrogène est introduit à l'anode, le catalyseur le décompose en électrons et protons (oxydation).
- Les protons passent au travers de l'électrolyte (membrane) et réduisent l'oxygène à la cathode en formant de l'eau.
- Les électrons transitent par le circuit externe créant une source d'électricité.



Principes généraux (2)



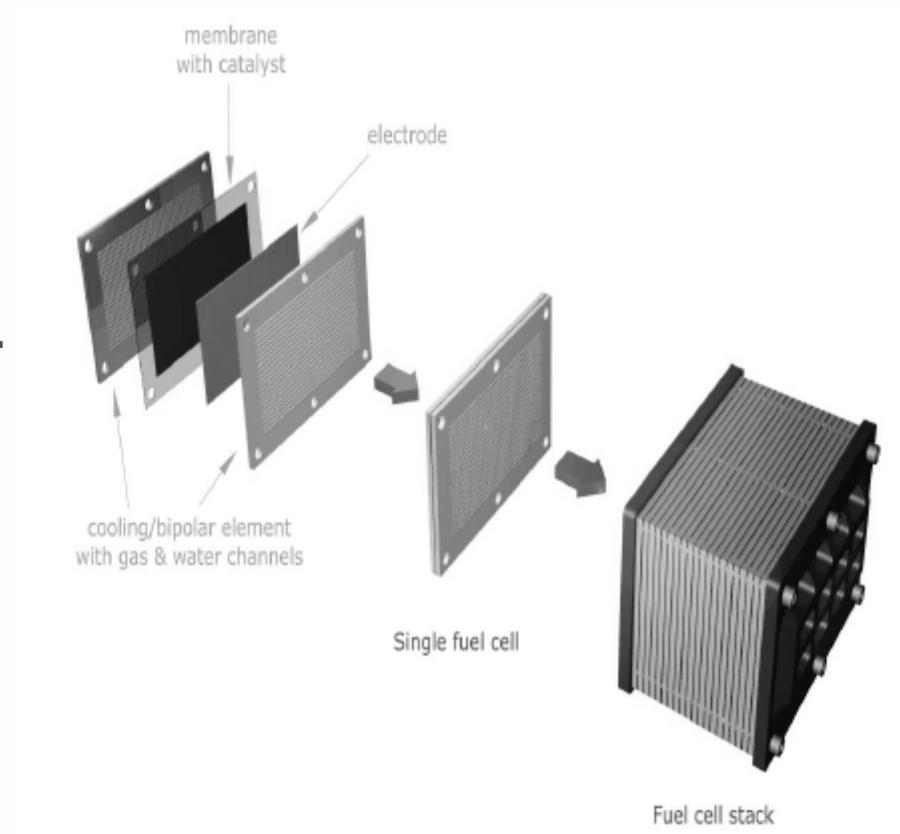
- A la différence d'une batterie, une pile à combustible peut-être alimentée de façon continue en combustible et comburants.
- La réaction d'oxydation conduit à la **production d'électricité** avec comme sous-produits de l'**eau** et de la **chaleur** (réaction exothermique).
- Le choix du combustible et du comburant est un élément essentiel des piles à combustibles mais d'autres substances que l'hydrogène et l'oxygène peuvent être utilisés.
- La pile à combustible a été découverte par William Grove en 1839. Elles ont connues des progrès technologiques majeures à l'occasion des programmes spatiaux américains (Gemini et Apollo).
- La pile à combustible bénéficie d'investissements considérables de recherches développement dans le monde (évalués entre 4 et Mds de \$US par an), essentiellement en provenance des OEM intéressés (industrie automobile) et des agences gouvernementales. Les sociétés industrielles spécialisées dans le domaine dépenseraient de l'ordre de 260 m\$ par an (source : JP Morgan).

Principes généraux (3)

- Les piles à combustibles doivent être assemblées en cellules (MEA : membrane electrode assembly)
- puis en modules (stacks)
- enfin en systèmes.

Le nombre de cellules conditionne la tension U du module. La surface des cellules conditionne l'intensité I .
 $P = U \times I$

Aperçu d'un assemblage en cellules et en modules (technologie PEM)



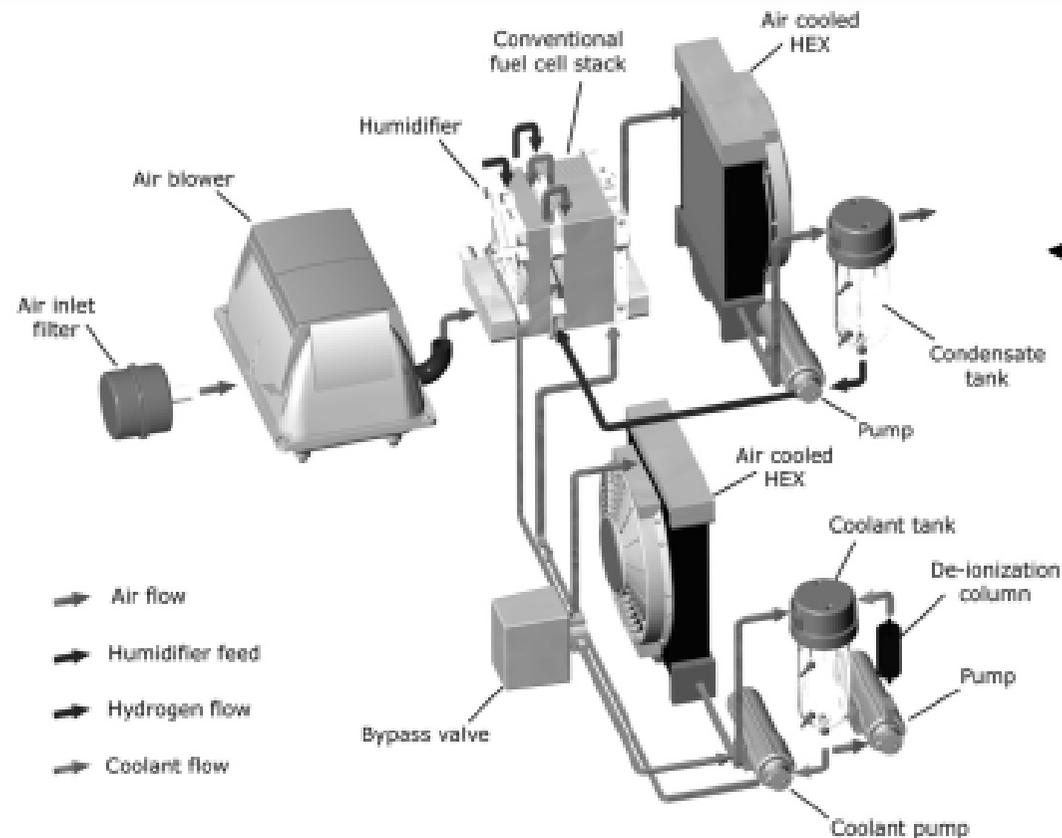
Principes généraux (4)

Un système complet doit assurer:

- le stockage en combustible
- l'alimentation en combustible et en comburant
- le reformage éventuel du combustible (transformation en H_2)
- la purification du combustible
- la circulation des fluides
- l'évacuation de la chaleur et de l'eau (ou son recyclage)
- le conditionnement de l'électricité, y compris batteries de régulation et de démarrage à basse température.

Le stack représente typiquement

30 à 50% du coût total



Aperçu de la circulation des fluides dans un système conventionnel de type PEM

Les avantages des PAC



- meilleur rendement dû à l'absence de combustion (de 40 à 70% en ρ_e)
- pas d'émissions polluantes du type Nox ou CO
- peu de parties mobiles
- fonctionnement continu
- modularité : cellule → stack → systèmes
- qualité de l'électricité – faible risque de défaillance totale en raison de la modularité
- indépendance du réseau électrique
- bonne capacité énergétique comparée à celle des batteries : à poids égal, une pile à combustible peut générer 1000 fois plus d'électricité qu'une batterie au Pb et 200 fois plus qu'une batterie Li-Ion



Les inconvénients des PAC



- technologie délicate : problèmes de corrosion, de durée de vie des catalyseurs, d'humidification des électrodes, d'évacuation de la chaleur (sauf valorisation sur place)
- sensibilité à certains « poisons » (CO, composés sulfurés mais aussi dans certains cas CO₂, CH₄ etc.)
- sensibilité au gel et plus généralement problème de démarrage à basse température
- COUT : c'est le problème essentiel. Les systèmes actuels ont un prix de revient de l'ordre de 10 000 €/kW ce qui est, selon les marchés visés de 4 à 100 fois la limite de compétitivité. Le coût du catalyseur (généralement du platine pèse lourd)
- durées de vie encore insuffisantes (mais les objectifs varient beaucoup selon les applications visées)

Les éléments différenciateurs des PAC



- le combustible (fuel) et le comburant (oxyder)
- l'électrolyte : solution aqueuses, saturée ou non, membranes, céramiques etc.
- les porteurs d'ions : souvent H^+ mais d'autres ions peuvent véhiculer les charges : OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} etc.
- les paramètres de fonctionnement : température, pression (la température est un paramètre essentiel)
- la sensibilité aux agents polluants : d'origine interne ou externe
- la combustion directe (généralement à haute température) ou le réformage
- le mode d'assemblage en modules et en systèmes

Typiquement les PAC couvrent aujourd'hui une gamme de 0,5 W à 10 MW.

Le choix de la filière dépend pour une large part de l'application visée.

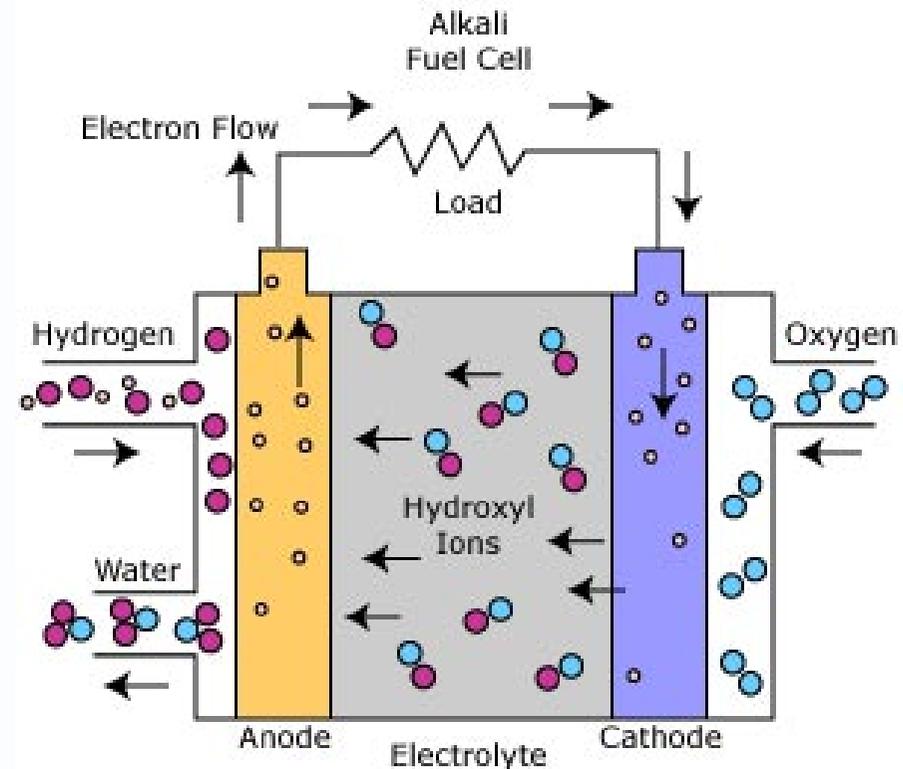


Les principaux types de PAC

- Les PAC alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cells)
- Les PAC à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cells)
- Les PAC à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cells)
- Les piles à haute température SOFC (Solid Oxid Fuel Cells)
- Les piles à membranes et à échange de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- Les piles au méthanol (DMFC : Direct Méthanol Fuel Cells) et à l'éthanol
- Les piles zinc-Air (ZAFC) (intermédiaires entre batteries et PAC)

Les piles alcalines (AFC) (1)

- Utilisées dans les années 60 par la NASA (Gémini & Apollo)
- Electrolyte : KOH en solution
- Porteurs : OH⁻
- Catalyseurs: Ni et charbon actif
- T : de 65 à 220 °C
- A l'anode:
 $2\text{H}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- A la cathode:
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Ensemble:
 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- ρ_e : jusqu'à 70%



Les piles alcalines (AFC) (2)



■ Avantages

- Technologie validée
- Catalyseurs et matériaux bon marché : prix de revient assez faible
- Possibilité de fonctionner à température assez basse (démarrage rapide)
- Production d'eau
- Rendement électrique élevé

■ Inconvénients

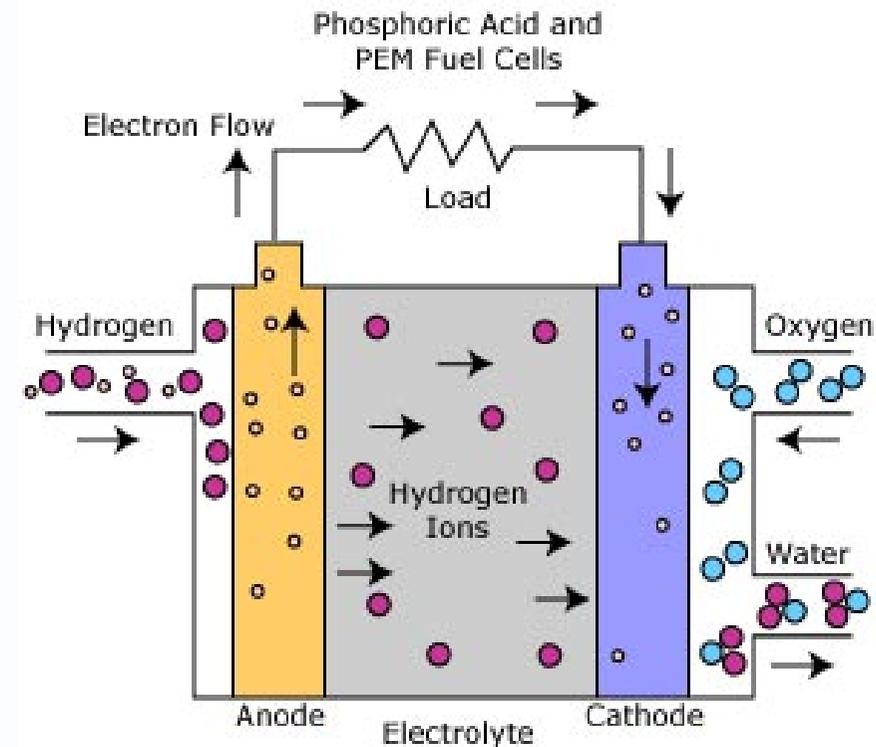
- Très grande sensibilité au CO₂, présent dans l'air ou dans le carburant (réaction rapide avec l'électrolyte)
- CO, H₂O et CH₄ sont également des poisons pour les AFC
- Dans la pratique les AFC ne peuvent fonctionner qu'en milieu confiné avec de H₂ et du O₂ très purs.

■ Applications

- Le domaine spatial
- Les sous-marins
- Aucune application possible pour l'automobile et les stationnaires terrestres

Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)

- Les premières à avoir été commercialisées (début 70)
- Electrolyte : acide phosphorique H_3PO_4 quasiment pur
- Porteurs : H^+
- Catalyseur : Pt
- T : de 150 à 220°C (conductivité faible de l'électrolyte à T basse)
- A l'anode:
 $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- A la cathode :
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- Ensemble :
 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- η ~ 40% (jusqu'à 85% si récupération de la chaleur)





Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)



■ Avantages

- Simple à construire
- Faible volatilité de l'électrolyte
- Stabilité de la réaction
- Fiabilité démontrée (40 000h)
- Bon rendement surtout en cogénération

■ Inconvénients

- Lourde et encombrante
- Voies de progrès limitées

■ Applications

- Essentiellement les applications stationnaires : bâtiments; hôtels, etc.
- Pas envisageable pour les applications automobiles

Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)

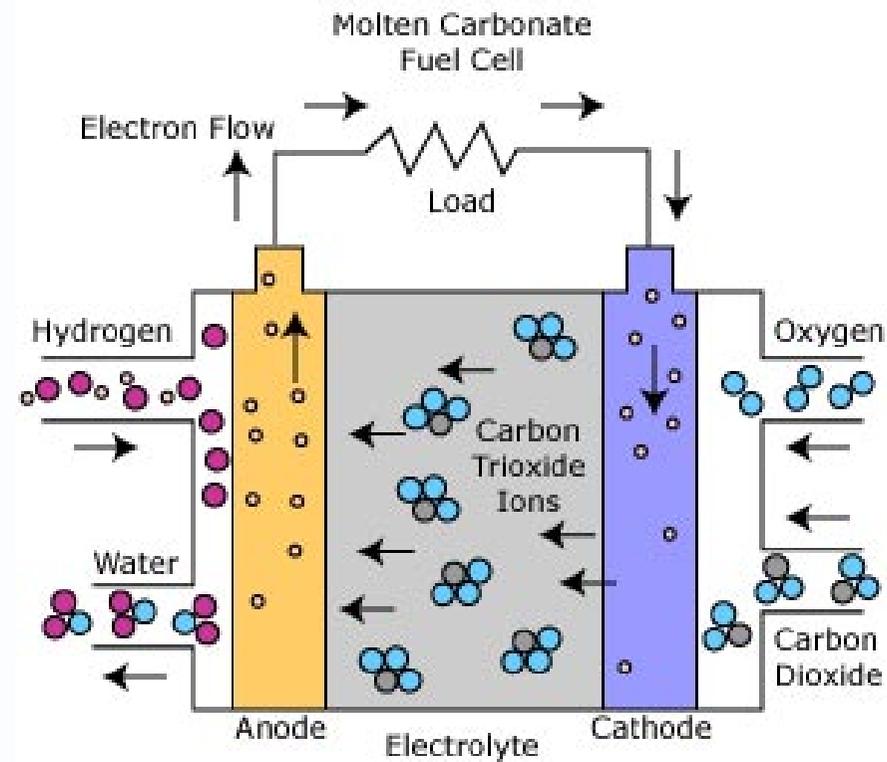


US Army Fuel Cell Fork-Lift Truck

Source : Edward Gillis

Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)

- Développées dans les mi-60s
- Electrolyte : carbonates fondus, Li carbonates + K carbonates ou Li carbonates + Na carbonates
- Porteurs : ions CO_3^{2-}
- Catalyseurs : Ni, Li
- T : 650 °C (fusion des carbonates)
- A l'anode:
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
- A la cathode :
 $\text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
- Ensemble:
 $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 \text{ (cathode)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \text{ (anode)}$
- $\text{pe} \sim 55\%$



Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)



■ Avantages

- Possibilité d'effectuer un reformage interne à haute température
- Pas de platine et de métaux précieux
- Possibilité d'utiliser des aciers standards à 650°C
- Stabilité de la réaction
- Bon rendement électrique

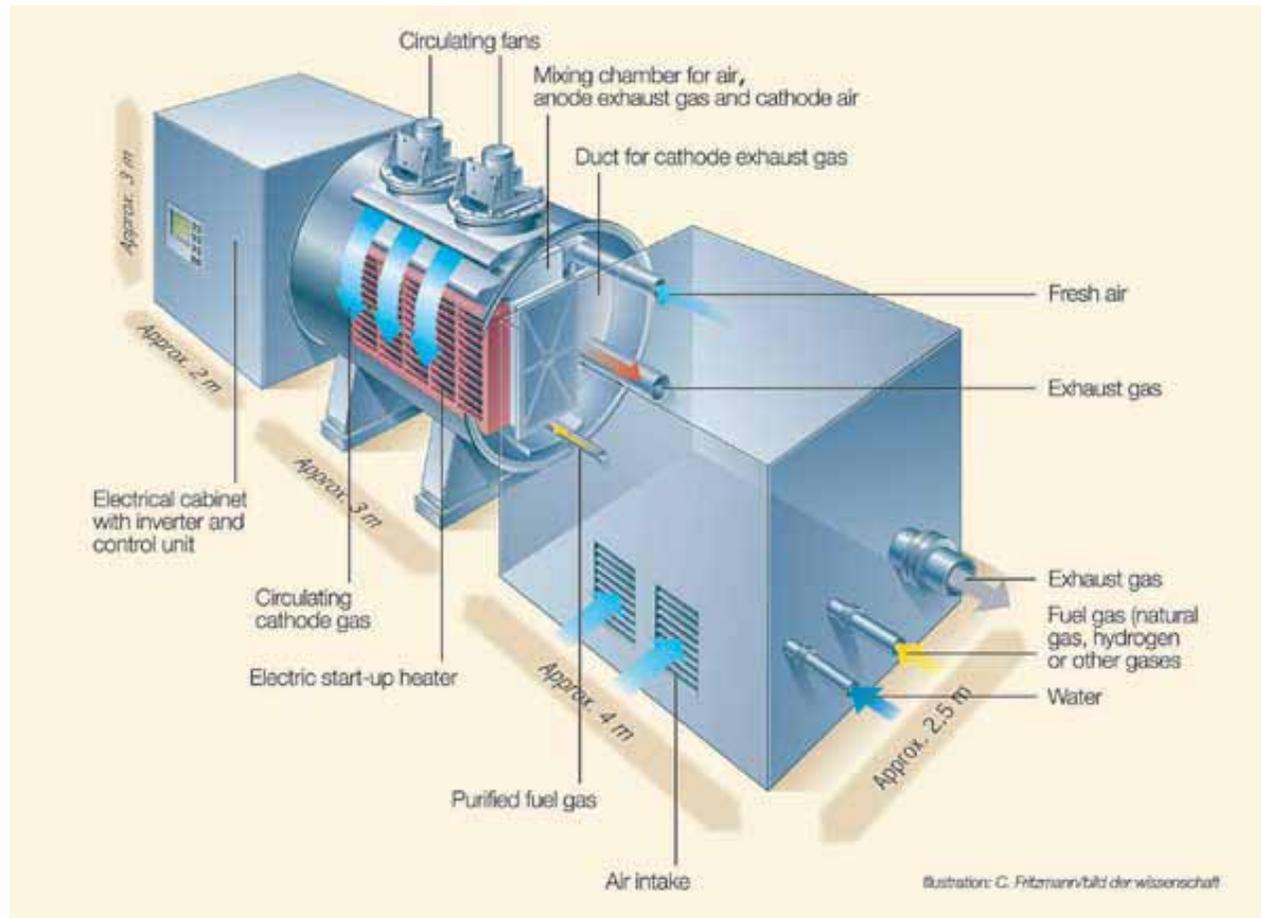
■ Inconvénients

- Corrosion de l'oxyde de Ni par l'électrolyte
- Problèmes d'étanchéité

■ Applications

- Essentiellement les applications stationnaires : bâtiments; hôtels, etc. avec des puissances de l'ordre de 500 kW à plusieurs MW.
- Pas envisageable pour les applications automobiles

Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)

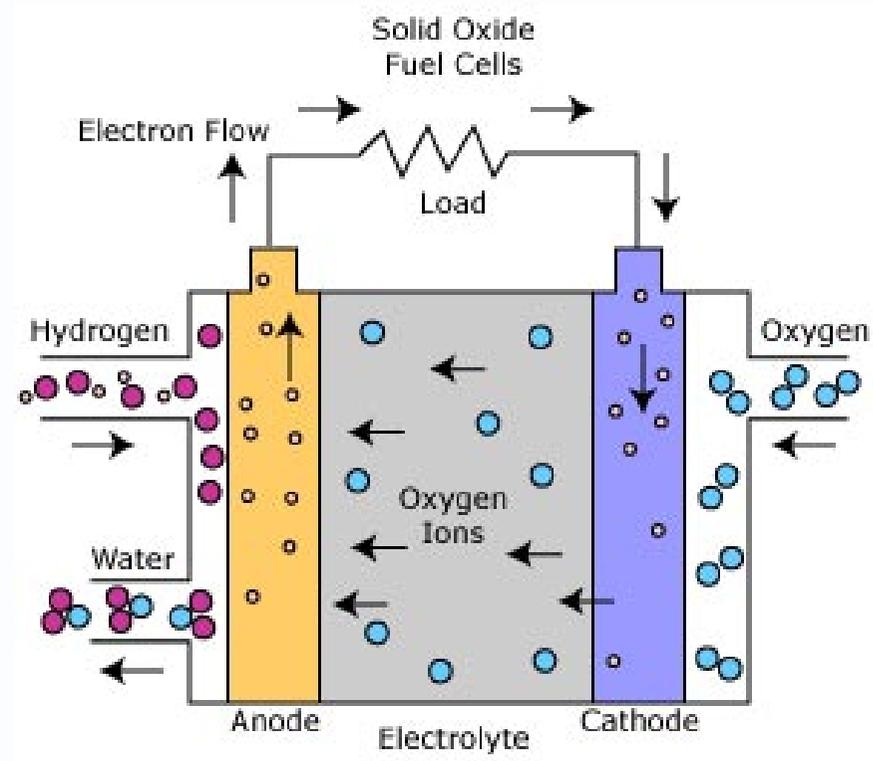


MTU HotModule Schematic

Source :MTU CFC Solutions, 2003

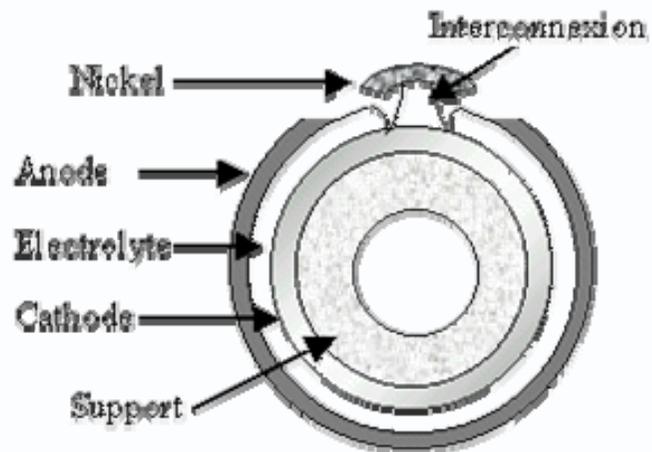
Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

- Piles développées à partir de la fin des années 50
- Electrolyte : céramique mince (Zircone stabilisée à l'yttrium)
- Porteurs : O^{2-}
- Catalyseurs : Ni, La, Sr
- T : de 800 à 1000 °C
- A l'anode:
 $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$
- A la cathode:
 $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
- Ensemble :
 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
- η_e : de 50 à 70% (avec turbine couplée)

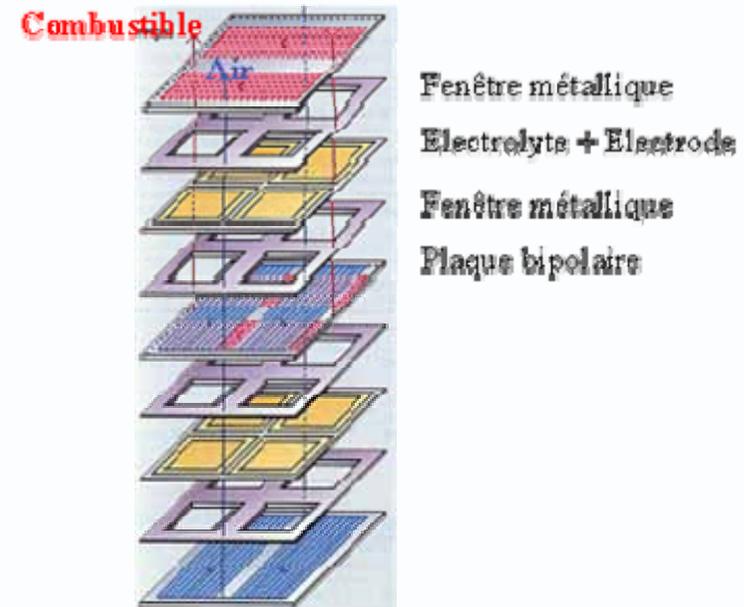


Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

Deux principaux types de structures



■ Tubulaire (Westinghouse)



■ Plane (Siemens)



Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)



■ Avantages

- Possibilité d'effectuer un reformage interne à haute température et d'utiliser des combustibles divers
- Pas de platine et de métaux précieux
- Très bon rendement surtout en couplage avec une turbine
- Possibilité d'utiliser la chaleur

■ Inconvénients

- Technologie non stabilisée
- Perte de conductivité des zircons avec le temps
- Problèmes de corrosion et d'étanchéité (surtout en structure plane)
- Aciers spéciaux nécessaires
- Adaptation difficile aux changements de rythme – Problème du démarrage

■ Applications

- Essentiellement des applications pilotes pour l'instant
- Pourrait convenir aux applications stationnaires (résidentiel et tertiaire)
- Dans l'automobile : pour les auxiliaires

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

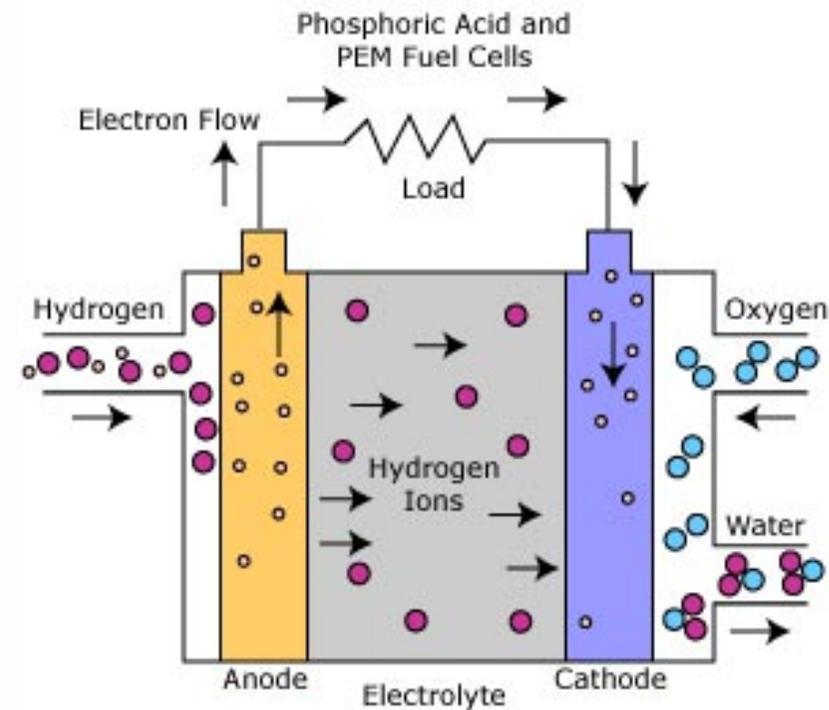


Siemens Westinghouse SOFC/Gas Turbine Hybrid 220 kW

Source : Siemens Westinghouse

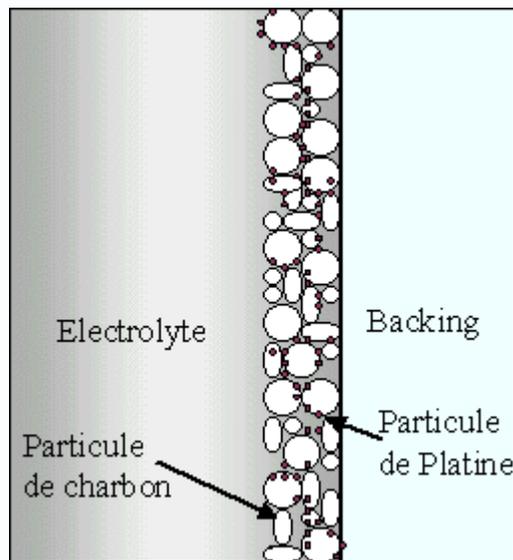
Proton Exchange Membrane (PEMFC)

- D'abord utilisées par la NASA -
Les plus étudiées actuellement
- Electrolyte : membrane polymère solide (50 à 200µm), du type Nafion, saturée à l'eau
- Porteurs : H⁺
- Catalyseur : Pt sur charbon actif
- T : de 80 à 100°C P: 1 à 5 bars
- A l'anode:
 $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- A la cathode:
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- Ensemble: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- $\eta_e \sim 40\%$

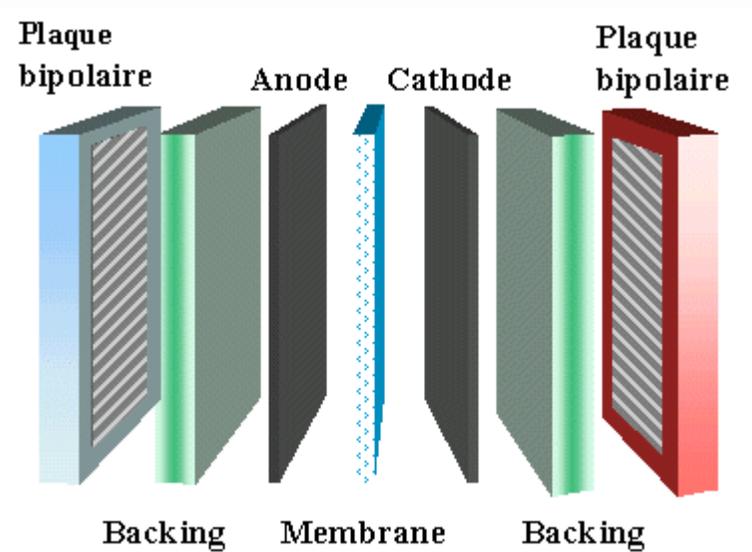


Proton Exchange Membrane (PEMFC)

Détails de structure



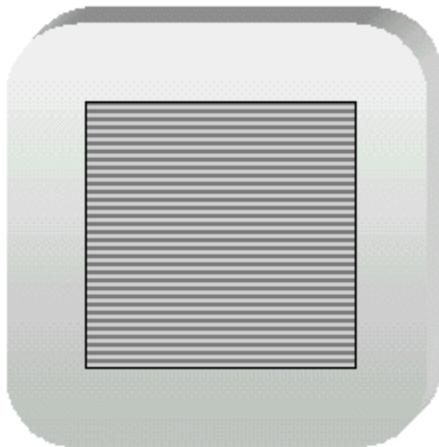
Zone de contact au niveau des électrodes



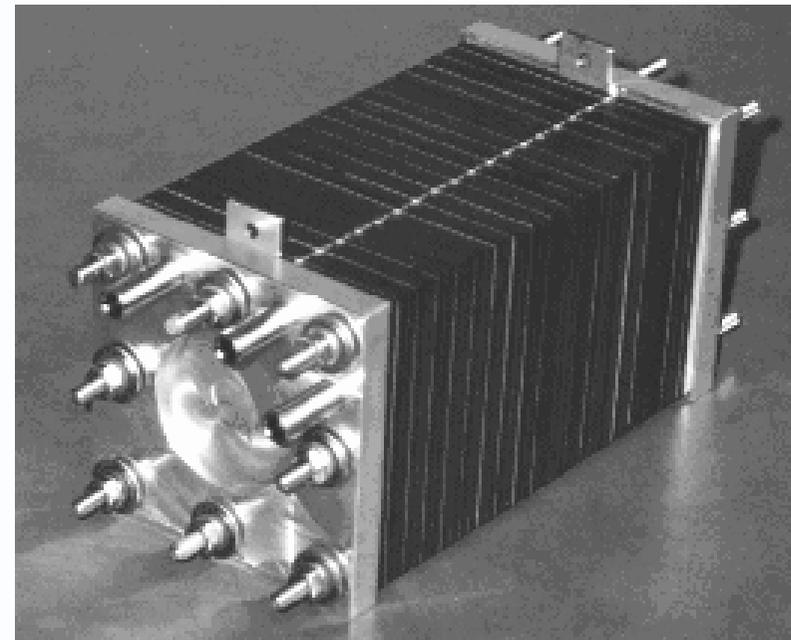
Composants de la cellule

Proton Exchange Membrane (PEMFC)

Assemblage en module



Plaque bipolaire à microcanaux (800µm)



Module assemblé

Proton Exchange Membrane (PEMFC)



■ Avantages

- Robustesse (avantage d'un électrolyte solide)
- Bonne densité de puissance (compacte et légère)
- Facilité de démarrage, fonctionnement à charge partielle possible
- Insensible au CO₂
- Multi-usages, large spectre de puissance

■ Inconvénients

- Coût (Platine : de l'ordre de 0.2 à 1,0 mg/cm² d'électrode)
- Très grande sensibilité au CO (< 20ppm à 80°C et < 500ppm à 140°C) et au S
- Gestion de l'eau difficile : la membrane doit rester constamment humidifiée
- Montée en température (140°C) souhaitable mais difficile
- Nécessité d'un reformeur ou d'une alimentation en H₂ très pur

■ Applications

- Très diversifiées : spatial, sous-marins, stationnaire (de 1 à 250 kW actuellement)
- Solution jugée prometteuse pour la propulsion automobile

Proton Exchange Membrane (PEMFC)



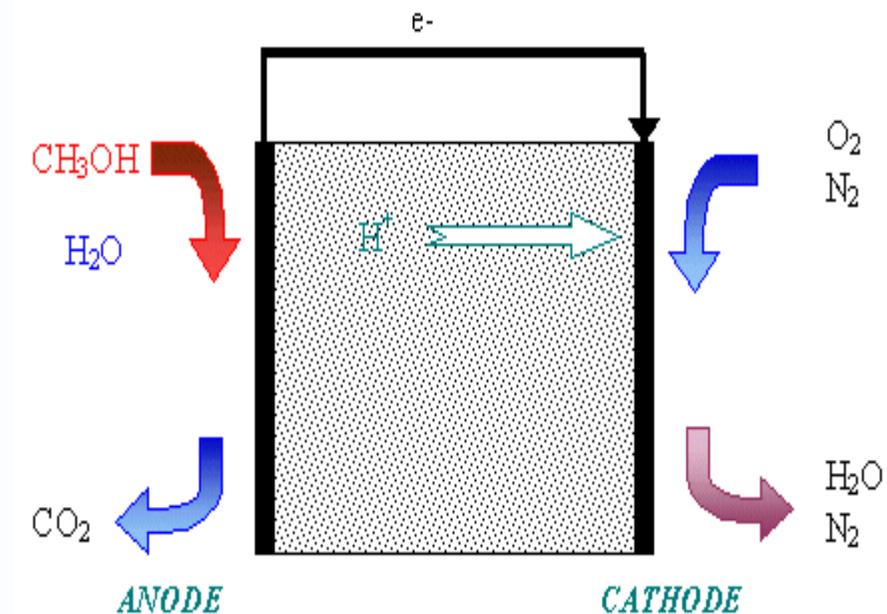
Based around Ballard's 1.2kW PEM fuel cell power module, these systems are designed for industrial use as a portable power generator or emergency back up power system. Its retail price is US\$5,995. It is fuelled by compressed hydrogen, although another option - hydrogen stored in metal hydride canisters - has been extensively explored and should be offered soon.

Ballard Airgen portable fuel cell power generators (1,2 kW)

Source : Ballard systems

Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

- Technologie récente
- Proche de la PEMFC
- Electrolyte : polymère
- Porteurs: H⁺ (oxydation catalytique du méthanol à l'anode)
- Catalyseur : Pt à 2 mg/cm²
- T : de 60 à 120°C
- A l'anode:
 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
- A la cathode :
 $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
- Ensemble:
 $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\rho_e \sim 30$ à 40%



Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)



■ Avantages

- Alimentées directement en méthanol : pas de reformage ni de stockage d'hydrogène
- Démarrage rapide (basse température)
- Perspectives de progrès : technologie récente

■ Inconvénients

- Coût (Platine : 2 mg/cm² d'électrode)
- Rendement assez faible (surtensions aux électrodes, empoisonnement par les produits intermédiaires tels que HCCOH, « perméation » du méthanol vers la cathode)
- Toxicité du méthanol
- Densité surfacique de courant faible
- Technologie non démontrée au-delà de 1kW (dégradation des cellules)

■ Applications

- Emplacement des batteries pour téléphone, laptop etc.
- Applications de secours en stationnaire
- Auxiliaires en automobile

Zinc-Air Fuel Cells (ZAFC)

- Technologie récente développée à Livermore (LLNL)
 - Intermédiaire entre les batteries et les piles à combustible
 - Electrolyte : céramique solide (ne réclame pas de saturation par l'eau)
 - Porteurs : OH⁻
 - T : peut fonctionner à diverses températures
 - A l'anode : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
 $\text{Zn} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H} + \text{e}^-$
 - A la cathode : $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 - Ensemble : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - ρ_e : probablement assez élevé
-
- **Avantages**
 - Ne nécessite pas de contrôle de l'humidité
 - Electrolyte solide (pas de fuites)
 - Pas de réformage à haute température
-
- **Inconvénients**
 - Technologie non mature
 - Consommation de Zn
-
- **Applications**
 - En priorité, petites applications stationnaires
 - Ultieurement : auxiliaires automobiles, UPS



Les piles à combustible



Segmentation du marché

Applications stationnaires



Sites isolés, production décentralisée, secours/sécurité/qualité (UPS), si possible avec valorisation de la chaleur voire trigénération

- moins de 1kW
 - *alimentations isolées dans pays en développement*
- de 1 à 10 kW
 - *résidentiel individuel en zone isolée, éventuellement avec CHP*
- de 10 à 50 kW
 - *communautés, petites industries, piscines, hôtels, centres commerciaux*
 - *défense*
 - *télécoms*
 - *systèmes de sécurité (banques)*
- de 50 à 1 MW
 - *micro-réseaux en zones isolées*

Applications stationnaires

■ Solutions préférentielles :

- Les PAFC ont atteint leur stade de maturité
- Les PEMFC sont considérées comme prometteuses mais :
 - Coût
 - Durée de vie
 - Alimentation en hydrogène
- Cependant des solutions (Idatech) existent avec d'autres fuel (méthanol) et/ou des panneaux solaires (expérimentation EDF)
- Les DMFC peuvent monter en puissance
- A plus long terme les SOFC (ou les MCFC) peuvent émerger mais la haute température a autant d'inconvénients que d'avantages

■ Objectifs technico-économiques (2009-2012) (Source: CEE) de 1 à 10kW

- Rendement électrique mini : 34%
- Coût du système : < 4 000 €/kW
- Durée de vie : > 10 000 h

~ 100kW

- Rendement électrique mini : 60%
- Coût du système : < 1 500 €/kW (objectif : 1000 €/kW)
- Durée de vie : > 40 000 h

Nota : les marchés du secours ne nécessitent pas des durées de vie aussi longues

Applications mobiles



Deux marchés : propulsion et auxiliaires

■ Propulsion

- automobile (typiquement 100kW)
- Bus, tramways,
- Sooters, chariots élévateurs, fauteuils roulants etc.

■ Auxiliaires

- quelques dizaines de kW pour l'automobile
- variable pour les autres applications, jusqu'à 1 MW en aéronautique et pour les sous-marins (avec production d'eau)



Applications mobiles

■ Solutions préférentielles :

➤ pour la propulsion:

- Les PEMFC sont considérées comme les plus prometteuses

➤ Pour les auxiliaires:

- Les SOFC sont à envisager en parallèle aux PEMFC

■ Objectifs technico-économiques (2015) (Source: CEE)

propulsion

➤ rendement électrique mini : 40%

➤ coût du système : < 100€/kW (aujourd'hui 4 000€)

➤ durée de vie : > 5 000 h pour les automobiles et 10 000 h pour les bus

➤ compacité : 1,5 kg/kW et 1,5 l/kW

➤ charge de Pt ramenée à 0,2 g/cm²

➤ sensibilité au CO ramenée à 1000 ppm

Auxiliaires

➤ rendement électrique mini : 35%

➤ coût du système : idem propulsion

➤ durée de vie : de 5 000 à 40 000 h

➤ durée de montée en charge < 30 s

Applications portables

Deux marchés : électronique et générateurs

■ Electronique

- apparu en 2003
- typiquement de 0.1 à 50 W
- téléphones portables, PDAs, Laptops etc..

■ Générateurs

- jusqu'à 5 kW

■ Solutions préférentielles :

- Les DMFC semblent s'imposer pour l'électronique. Peuvent également intéresser les générateurs si la charge de Pt peut être réduite.
- Les PEMFC ne sont pas à exclure (surtout pour les générateurs)

■ Objectifs technico-économiques (2015) (Source: CEE)

Pour générateurs de secours de 50 kW

- rendement électrique mini : 30%
- coût du système : < 2 000 €/kW (objectif: 500)
- durée de vie : > 2 000 h sur 5 ans
- durée de montée en charge < 20 μ s pour les UPS
- température de fonctionnement : de -20 à +70 °C

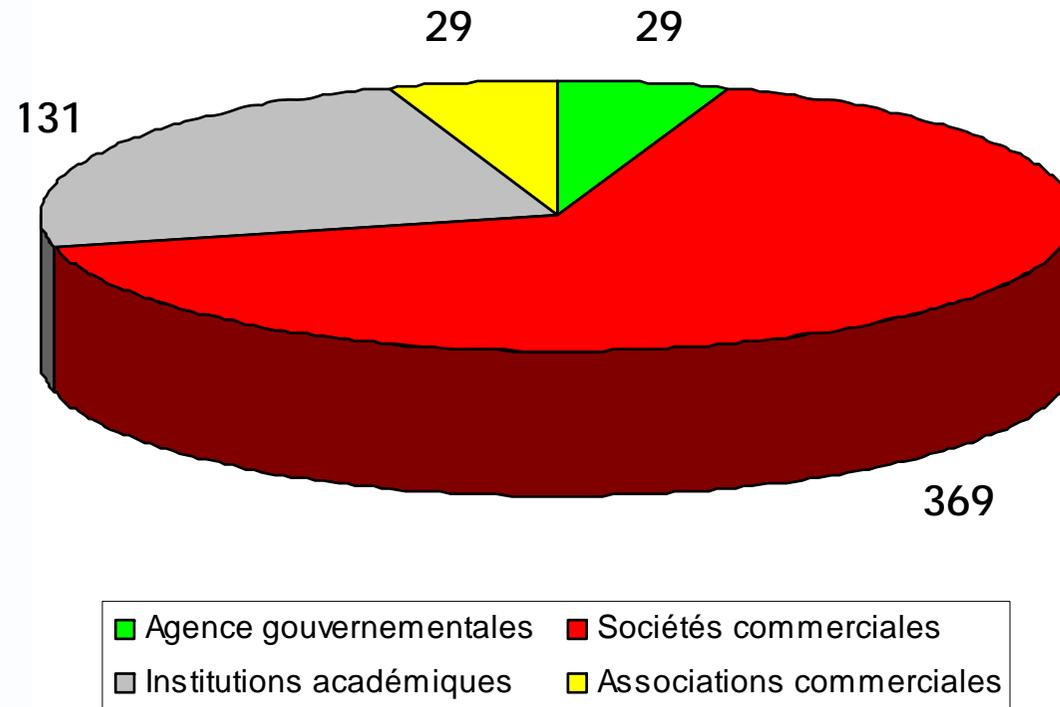


Les piles à combustible



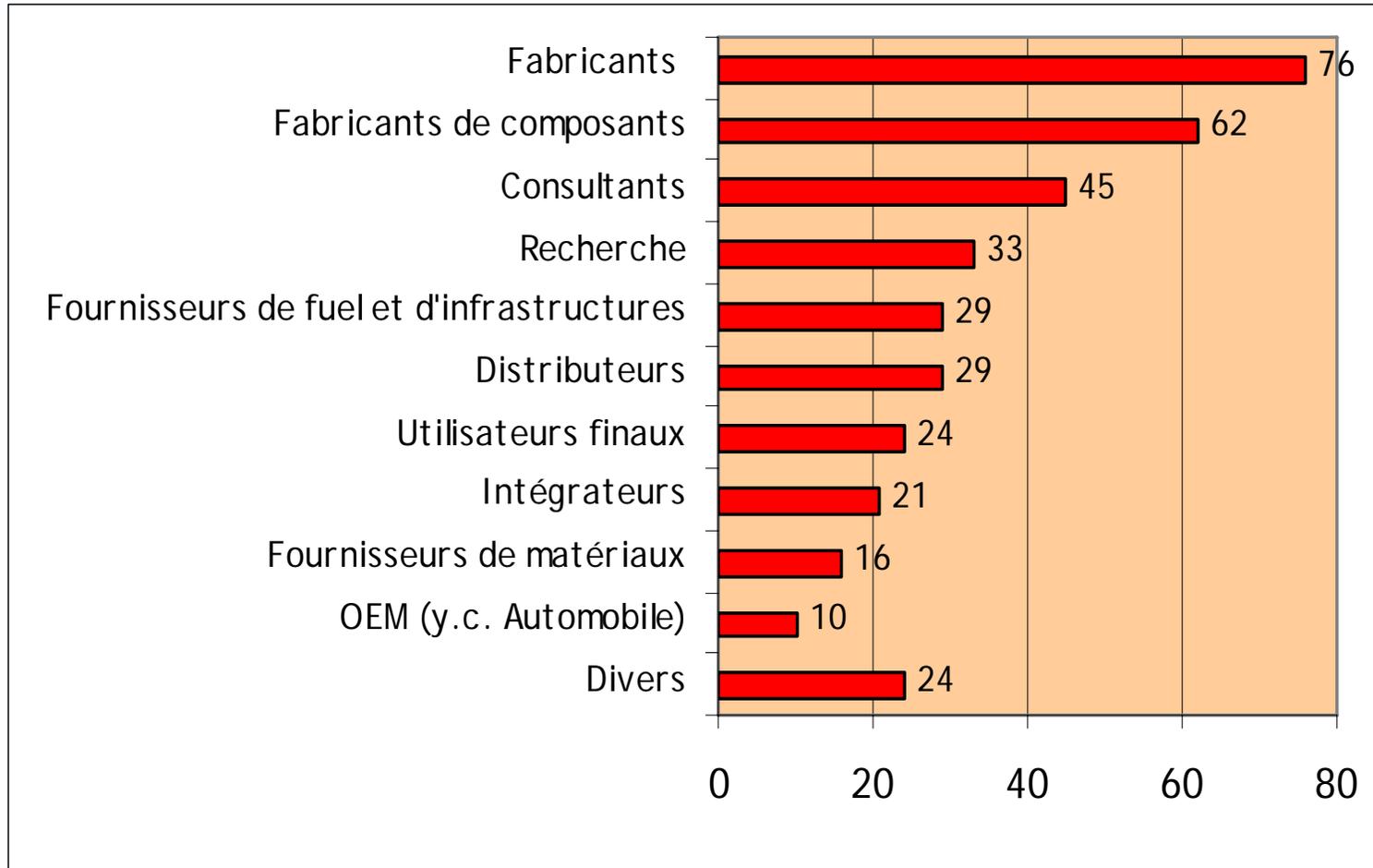
Les acteurs industriels en Europe

Les acteurs européens



558 acteurs recensés en Europe dont 369 sociétés commerciales

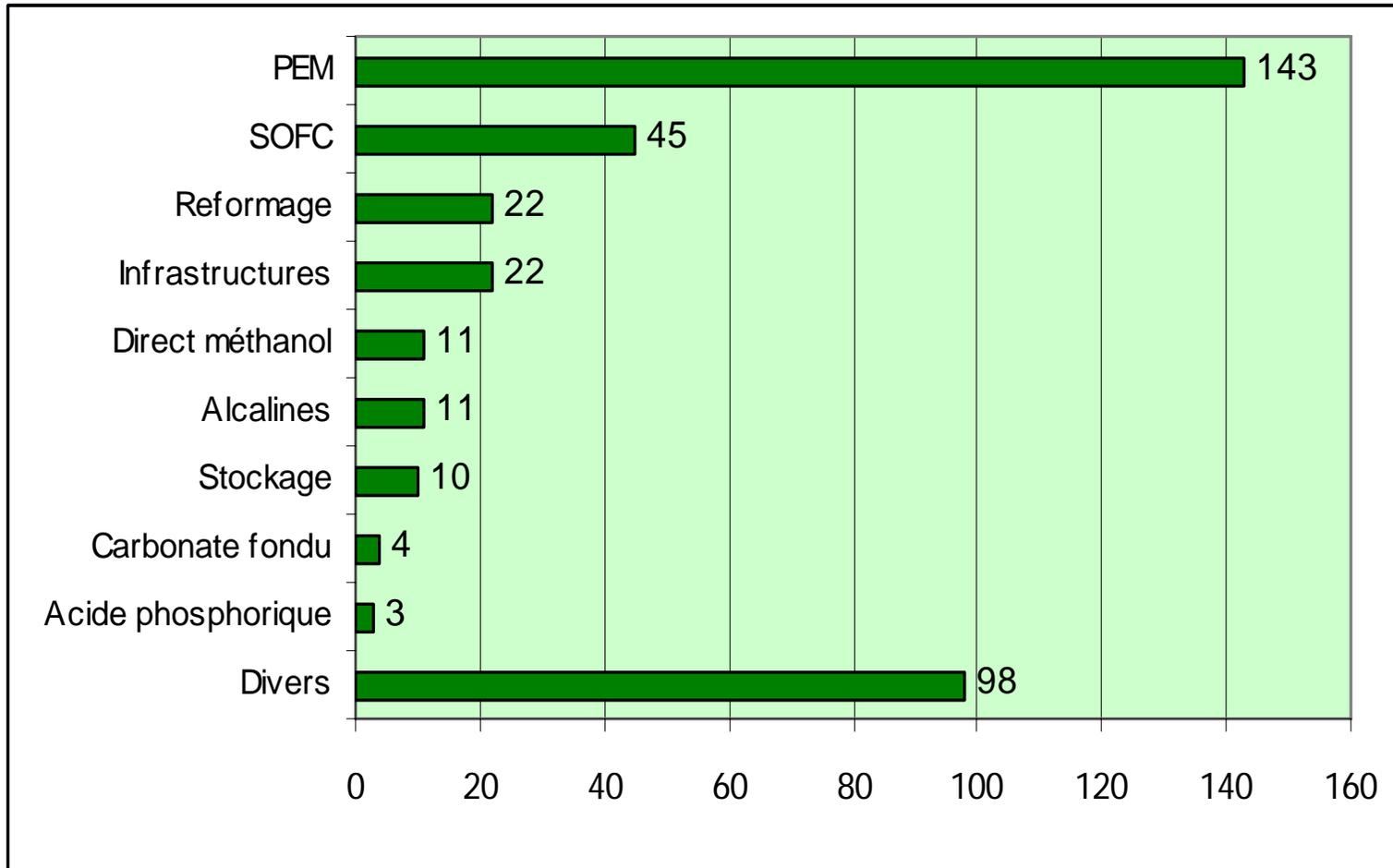
Les acteurs commerciaux en Europe



Répartition des acteurs industriels européens par type d'activité principale

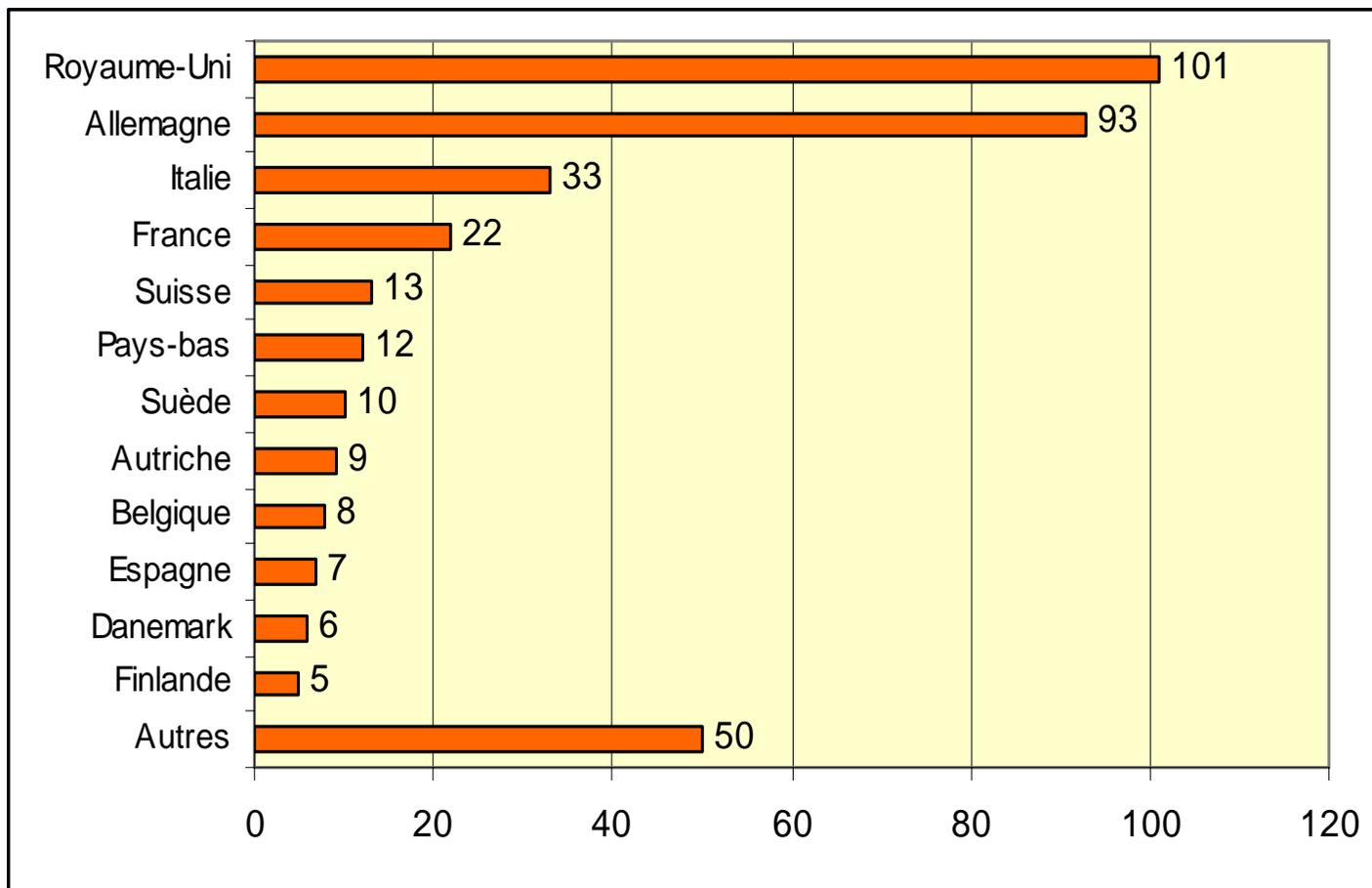
Source : Fuel Cell Today

Les acteurs commerciaux en Europe



Répartition des acteurs industriels européens par technologie

Les acteurs commerciaux en Europe



Répartition des acteurs industriels européens par pays



www.beaconsulting.com