

La pile à combustible et la voiture électrique

Jean-Claude Dubois* professeur

Summary : *The fuel cell and the electrical vehicle*

The fuel cell is an electrochemical generator able to transform directly the chemical energy of a gaseous fuel (hydrogen, natural gas, coke gas or methanol...) with a combustive (oxygen for example) in electricity, heat, water and carbon dioxide.

This article briefly describes at first the history of the fuel cell and after its working principle with the main reasons of its present development. Indeed, the fuel cell could be an alternative to the batteries for the electrically powered vehicles but also for other applications demanding autonomous electrical supply. The different types of fuel cells are described with their own performances. The proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are more specially described. Examples of polymer membranes with their performances are given. The different programs in the EC and in the world are described as well as their applications in different domains such as the electrical powered car.

Mots clés : *Énergie, pile à combustible, voiture électrique.*

Key-words : *Energy, fuel cell, hydrogen, electric vehicle.*

L'idée de faire fonctionner un véhicule à l'électricité n'est pas nouvelle, et l'on peut voir au Musée de Compiègne la première voiture ayant dépassé les 100 km/h en 1899 : « *La jamais contente* », voiture électrique fonctionnant avec des batteries au plomb.

Bien que les voitures électriques à batteries soient déjà une réalité technologique, ce type de véhicule est lourdement handicapé jusqu'à maintenant par l'autonomie des batteries malgré les progrès réalisés dans ce domaine.

La pile à combustible peut être une alternative aux batteries pour la propulsion électrique, mais aussi pour d'autres applications demandant des sources autonomes d'électricité.

Qu'est ce que la pile à combustible (fuel cell, en anglais) ?... C'est un générateur électrochimique capable de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible gazeux (hydrogène, gaz naturel, gaz de charbon ou méthanol) et avec un comburant (l'oxygène de l'air par exemple) en électricité, chaleur, eau et gaz carbonique. Son rendement, théoriquement voisin de l'unité, atteint des valeurs pratiques deux fois supérieures à celles des moteurs thermiques ; de plus, elle est silencieuse et peu polluante, pourvu que le combustible soit bien choisi. Ce bon rendement et cette pollution plus faible sont parmi les raisons des recherches et développements dans ce domaine.

L'invention de la pile à combustible (PAC) remonte au siècle dernier. En effet, dès 1839, Sir W.R. Grove conçoit la première cellule combinant l'hydrogène et l'oxygène en plongeant deux électrodes alimentées par les gaz dans une solution d'acide sulfurique. Depuis, elle n'a cessé d'évoluer.

Conférence prononcée lors de la journée organisée par la SFC en l'honneur de G. Wegner, le 11 mars 1998.

* Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de chimie macromoléculaire, tour 44, 1er étage, case 185, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex. Tél./Fax : 01.30.52.64.75.

Après la seconde guerre mondiale, la naissance de nouvelles technologies devait permettre aux chercheurs d'amener la pile à combustible à des applications pratiques. En 1953, Francis T. Bacon, à l'université de Cambridge, montra la faisabilité d'un premier prototype industrie avec une pile de 6 kW. Cette pile hydrogène/air en milieu KOH aqueux (température de 80 °C à 200 °C, pression de gaz de plusieurs atmosphères) fournissait une puissance notable (quelques kW pour des densités de courant de 1 A/cm² à 0,8 V). Simultanément, K. Ihrig, de la firme américaine Allis-Chalmers, mettait au point un tracteur de 20 CV équipé de piles à combustible.

Au cours des années 60, grâce à son rendement thermodynamique élevé, la pile à combustible alcaline et surtout à électrolyte polymère (PEMFC) se présente comme une solution de choix dans le domaine spatial, en particulier pour les vols habités. La NASA est la première agence à investir dans ce domaine pour des applications dans les programmes **Gemini** (1965 - pile General Electric), **Apollo**...

Dans le monde, on assiste actuellement à un développement des réalisations industrielles et à d'importantes actions de recherches et développement. L'accent est mis sur

l'obtention d'une puissance massique suffisante, une production à bas prix et l'emploi de combustibles courants et bon marché.

En effet, les prévisions de développement dans différents pays, notamment aux États-Unis et au Japon, font état de puissances installées de plusieurs GW d'ici 2010 (à titre de comparaison, la puissance électrique installée en France est d'environ 55 GW).

Par ailleurs, on considère que la pile à combustible est utilisable pour réaliser un véhicule à propulsion électrique, propre, économe et disposant d'une autonomie suffisante.

En France, les recherches sur les piles à combustible ont connu un grand développement entre 1960 et 1975. Pendant cette période, plusieurs firmes industrielles ont mené des recherches aboutissant à la réalisation de prototypes : Thomson, puis Alsthom, CGE, IFP... Récemment, des sociétés telles que Sorapec, le CEA, Air Liquide, EDF-GDF, SRTI-System et les constructeurs automobiles s'intéressent à cette activité, soutenue notamment par un programme interministériel PREDIT. La DGA, l'Ademe, l'UE avec les programmes JOULE soutiennent des projets importants de recherche et développement. Un groupe de réflexion, présidé par PSA-EDF-CEA, le club « Pile à combustible » rassemble les partenaires intéressés.

Après une brève description du principe de fonctionnement et des différents types de piles, on décrira les grandes applications et les programmes en cours. Dans une deuxième partie, on décrira plus particulièrement l'application des piles à électrolytes polymères au véhicule électrique.

La pile à combustible : principe de fonctionnement

La pile à combustible (PAC) est constituée fondamentalement d'une anode alimentée en combustible, d'une cathode alimentée en comburant, ces deux électrodes étant séparées l'une de l'autre par un électrolyte qui assure entre elles la liaison ionique. La réalisation du processus de réaction globale s'effectue en deux étapes simultanées, l'une à l'anode, l'autre à la cathode, dans des conditions d'autant plus proches des conditions réversibles que la charge est plus faible.

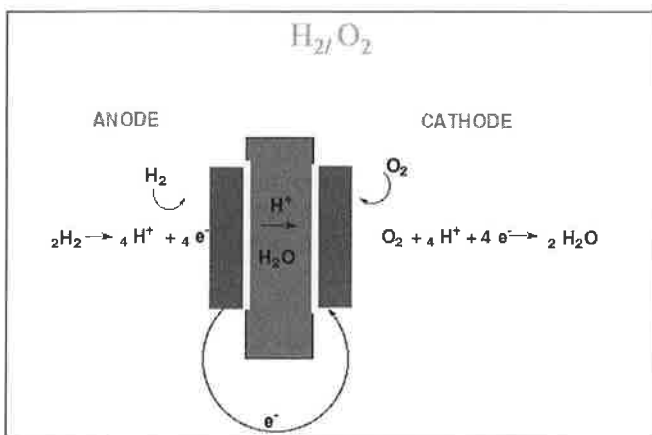


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PEMFC).

Suivant le type d'électrolyte, on distingue différents types de piles :

• Les piles basse température (25-100 °C) :

- Les piles alcalines (KOH) (AFC - alkaline fuel cells)
- Les piles à électrolytes solides polymères (PEMFC - proton exchanging membrane fuel cells, ou encore SPFC - solid polymer fuel cell, nous employons ces termes par la suite).

• Les piles moyenne température (190 °C) :

- Pile à acide phosphorique (PAFC - phosphoric acid fuel cells)

• Les piles haute température (plus de 500 °C) :

- Piles à carbonates fondus (MCFC - molten carbonate fuel cells, 600 °C)
- Piles à oxydes solides (SOFC - solid oxide fuel cells, 600 à 1 000 °C) en général zircono ytriée.

On distingue donc plusieurs éléments de la PAC qui vont conditionner son fonctionnement :

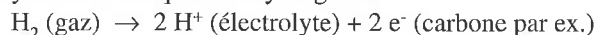
- l'électrolyte (en général une membrane organique ou minérale...),
- les électrodes,
- le catalyseur (anodique et cathodique, généralement à base de platine, dépendant du type de pile...).

Le cœur de la pile à combustible, par exemple dans une PEMFC (figure 1), est constitué d'une membrane électrolyte polymère couverte de part et d'autre d'une électrode poreuse revêtue de carbone contenant des grains de catalyseur. Ce revêtement est réalisé à l'aide d'un liant conducteur ionique, par exemple une solution de polymère conducteur ionique. Cet assemblage électrodes-membrane-électrode sera appelée par la suite EME. C'est bien sûr un élément fondamental qui va conditionner les performances de la pile. La société Sorapec, en France, étudie et réalise des EME.

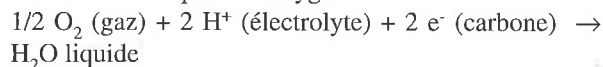
La membrane sépare les gaz d'alimentation des deux compartiments (anodique et cathodique). L'hydrogène est oxydé à l'anode et génère des protons « véhiculés » par la membrane et des électrons. Ces électrons transitent par un circuit électrique, celui d'un moteur par exemple, et parviennent à la cathode pour participer à la réduction de l'oxygène en eau.

Aux interfaces électrode-membrane ont donc lieu les deux demi-réactions suivantes (par exemple avec l'hydrogène) (ceci est valable pour une PEMFC ou PAFC) :

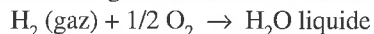
1) Oxydation anodique de l'hydrogène :



2) Réduction cathodique de l'oxygène :



La réaction globale est donc celle de la synthèse de l'eau.



L'élément de pile à combustible réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (en fait l'enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon l'équation :

$$\Delta G + nFE_{\text{eq}} = 0 \text{ avec } \Delta G < 0$$

où E_{eq} est la fem de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant I nulle), n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réactions de demi-pile), et $F = 96\,500 \text{ C}$, le Faraday, c'est-à-dire la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons.

Dans le cas de la pile hydrogène/oxygène, dont le schéma de principe est donné sur la *figure 2*, la réaction chimique globale devient :

$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ avec $\Delta G = -237 \text{ kJ/mole } H_2$, correspond à une fem à l'équilibre à $25^\circ C$:

$$E_{eq} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237 \times 10^3}{2 \times 96500} = 1,23 \text{ volt}$$

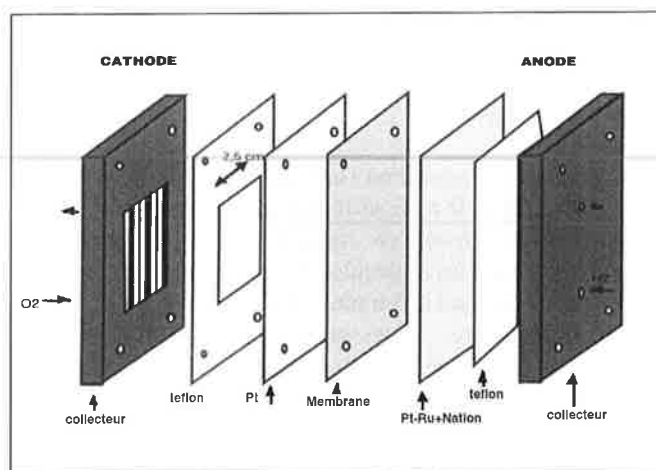


Figure 2 - Schéma pile à combustible monoélément : cellule élémentaire de PEMFC. Cette figure ne représente qu'une cellule de test monoélément (type Globtech) associant collecteur de courant (ici du carbone, mais des métaux comme le nickel, sont généralement employés dans les PAC), électrolyte (membrane), catalyseur, espaceurs, canaux d'entrée de gaz. L'association de ces n cellules élémentaires constitue un module (ou stack).

Cependant, le rendement pratique d'une pile, qui débite un courant I sur une charge extérieure, est inférieur à ce rendement réversible par suite de l'irréversibilité des réactions électrochimiques aux électrodes. Les fem pratiques obtenues sont plutôt de l'ordre de 0,5 à 0,7 volt.

L'avantage essentiel d'une PAC, par rapport à un moteur thermique couplé à un alternateur, réside dans le fait que le rendement de conversion est très élevé, car il n'est pas limité par le rendement de Carnot.

Le cœur de pile (EME) fournit donc du courant, de l'eau et aussi de la chaleur. Il est ensuite inséré, pour former une **cellule élémentaire**, entre deux plaques distributrices de gaz et collectrices de courant (*figure 2*). Elles assurent également l'évacuation de l'eau produite et de la chaleur.



Figure 3 - Mercedes classe A du projet NECAR III (photo M6).

Les cellules élémentaires peuvent être empilées électriquement en série pour former un module. La plaque distributrice de gaz est alors communément appelée **plaque bipolaire**. Elle est rainurée par des canaux d'alimentation en gaz sur chacune de ses faces et est connectée électriquement à l'anode et à la cathode pour les deux EME qu'elle sépare.

Le type de combustible alimentant la pile est également un aspect important et conditionne le choix du fonctionnement. L'hydrogène constitue évidemment un combustible propre (pas d'émission de gaz carbonique), mais pose des problèmes de stockage et de distribution. Faut-il le stocker sous forme liquide, sous pression ou adsorbé sur des hydrures ? Toutes ces voies sont actuellement explorées (en particulier pour le véhicule électrique).

Les hydrocarbures, comme le gaz naturel ou l'essence, sont déjà dans le réseau de distribution, mais l'obtention d'un bon rendement nécessite leur transformation en hydrogène via une opération appelée reformage. Un appareil supplémentaire vient donc en amont de la PAC : le **reformeur**, dont il faut bien sûr tenir compte dans les calculs de rendement.

Le méthanol, quant à lui, est facilement transportable mais nécessite également une opération de reformage ; par ailleurs, il présente une certaine toxicité. Des études en cours concernent également son emploi directe comme combustible dans les DMFC (direct methanol fuel cells). Cependant, le rendement de ces types de piles est moins bon, mais la perspective d'éviter le reformage les rend très intéressantes, nous en parlerons plus loin.

Le catalyseur et les EME dans les PEMFC

Plusieurs méthodes de fabrication d'électrodes ont été développées mais le principe de base reste le même. Une suspension colloïdale contenant de l'électrolyte, du carbone platiné et un polymère tel que le PTFE, est déposée sur un support et constitue la couche active. Ce support est le plus souvent un tissu de carbone, ou feutre de carbone, ou la membrane elle-même.

L'ensemble, avec la membrane, est ensuite pressé à chaud.

Les gaz, combustible et comburant, en provenance des canaux d'alimentation de la plaque bipolaire, traversent respectivement la couche de diffusion de l'électrode, puis, par les pores de la zone active, arrivent dans l'électrolyte et diffusent à travers ce dernier jusqu'au grain de platine constituant la couche active. C'est dans cette couche que se font les réactions électrochimiques.

Deux grands axes de recherche sur les électrodes sont privilégiés. De nombreux laboratoires s'intéressent à la diminution des quantités de platine et à l'amélioration de son rendement. Leurs travaux portent essentiellement sur les procédés d'élaboration des électrodes. Ainsi, les quantités totales utilisées (anode et cathode) ont été divisées par 10 ces dernières années. Elles n'excèdent maintenant plus 0,13 mg de Pt/cm², ce qui minimise le problème du coût du catalyseur.

Cependant, d'autres laboratoires, comme ceux de la société Ballard au Canada, cherchent à atteindre la densité de puissance maximale. D'autres équipes s'intéressent à de

nouveaux catalyseurs pouvant remplacer le platine pour la réduction de l'oxygène. Ainsi, des complexes bimétalliques, déposés sur carbone et traités à chaud, permettraient de réduire totalement l'oxygène en eau et ouvrent des perspectives prometteuses. Mais ces nouveaux catalyseurs sont loin d'égaliser les performances du platine.

La PEMFC et le véhicule électrique

Plusieurs motivations sont à l'origine de la remise en cause des machines de conversion d'une énergie thermique en énergie mécanique dans les systèmes de production d'énergie au profit de la traction électrique :

- La recherche d'une réduction massive du taux d'émission des gaz à effet de serre, le CO, le CO₂ et les NO_x.

- La réduction des émissions polluantes, nocives pour l'homme et l'environnement : CO, NO_x, SO₂, composés organiques volatils (COV). La réalité de la pollution atmosphérique des grandes villes entraîne, dès maintenant, l'entrée en vigueur de législations sur les émissions de plus en plus contraignantes pour les automobilistes.

Bien sûr, on a vu que, pour le véhicule électrique, les batteries sont d'abord utilisées. Cependant, le modeste rapport capacité/poids des batteries actuelles pousse à examiner d'autres solutions telles que les PAC (même si de nouvelles batteries comme les batteries au lithium sont envisagées).

La motorisation de demain devra donc permettre :

- des émissions en CO, COV, NO_x, CO₂ et SO₂ quasiment nulles,

- une puissance moyenne de 4 à 5 kW,

- une puissance maximale de 20 kW permettant l'accélération destinée à l'intégration au trafic (moins de 10 % du temps d'utilisation),

- un démarrage à froid,

- une autonomie de l'ordre de celle du véhicule actuel (600 km),

- une durée de vie de 10 ans pour une durée d'utilisation comprise entre 3 000 et 5 000 heures.

Divers programmes de recherche et développement impliquant des constructeurs automobiles ont été lancés au cours de ces dernières années. Ici également, divers programmes européens ont été mis en place, et ont conduit à des résultats remarquables : des véhicules dérivés de la série, fonctionnant avec des piles à combustibles, ce qui était inimaginable quelques années plus tôt.

Les industriels impliqués dans la réalisation d'un module pour le véhicule électrique sont essentiellement De Nora en Italie, Siemens en Allemagne, Ballard en Amérique du Nord et IFC, Toyota et Mazda au Japon.

Les membranes pour PEMFC

Les propriétés physico-chimiques requises pour les membranes utilisées en pile à combustible H₂/O₂ ou méthanol/O₂ sont une faible perméabilité au gaz (H₂, méthanol vapeur) et une conductivité protonique élevée (0,1 à 0,01 S/cm) associées à de bonnes propriétés mécaniques. La membrane doit être, de plus, stable chimiquement et électrochimiquement

dans l'environnement « agressif » constitué par la pile en fonctionnement.

Les qualités d'une membrane pour pile à combustible, utilisant de l'hydrogène ou du méthanol comme combustible, doit conduire à des performances stables dans le temps (tension et courant). Le cahier des charges pour une application au véhicule électrique impose une durée de vie de la membrane d'au moins 3 000 heures, ce qui suppose trois conditions :

- *Stabilité à la réduction* puisque le milieu anodique (1 à 6 bar d'hydrogène, Pt/C, 60 °C < T < 95 °C) est très réducteur.

- *Stabilité à l'oxydation* (oxygène sous pression à 60 °C < T < 95 °C dans le compartiment cathodique).

- *Stabilité à l'hydrolyse* (attaque et scission des chaînes de polymères par les molécules d'eau produites par la pile).

Le problème est encore plus crucial si l'on veut travailler à des températures et des pressions plus élevées en vue d'augmenter le rendement d'une pile à méthanol direct (par exemple : 130 °C, 3 bar).

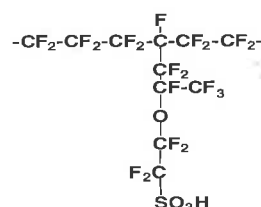
Les propriétés chimiques de la membrane doivent aussi être compatibles avec la nécessité de réaliser la meilleure interface possible entre électrode et électrolyte. La possibilité de dissoudre le polymère dans un solvant pour reconstituer un film d'imprégnation sur l'électrode s'avère alors indispensable (pour favoriser le triple contact).

A ces contraintes, s'ajoute, bien sûr, la notion de coût de production qui doit rester compatible avec l'application envisagée. Pour le véhicule électrique, tous les spécialistes s'accordent à dire qu'il faudrait pouvoir disposer d'une membrane dont le prix serait inférieur à 100 F/m². En effet, même si l'on prend les meilleures performances du Nafion 117, c'est-à-dire 0,6 W/cm² à 0,7 V, il faut plus de 7 m² de Nafion 117 pour un véhicule de 50 kW (75 ch), soit plus de 20 kF uniquement pour la membrane si l'on prend le prix actuel de 3 000 F/m². Cependant, des baisses importantes de ce prix sont envisagées par les fabricants de membranes.

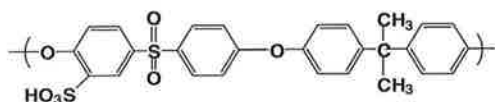
Le prix et la durée de vie des membranes sont donc des points importants. Les recherches s'orientent dans ces directions et de nouvelles membranes apparaissent, en particulier des membranes réalisées à partir de polymères thermostables tels que les polyimides.

Voici quelques exemples de structures de membranes. L'introduction des groupes ioniques est fait par copolymérisation ou polycondensation des monomères, soit par réaction chimiques (sulfonation ou greffage) sur le polymère.

- L'acide perfluorosulfonique (Nafion 117) de DuPont de Nemours (conductivité : 0,1 S/cm à température ambiante) apparu vers les années 70, c'est le type de membrane pour l'instant le plus utilisé (c'est aussi le plus testé). Sa structure voisine du Teflon lui confère une bonne résistance mécanique et chimique.

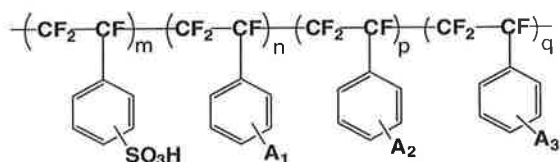


• Membranes polysulfones : ce sont les membranes les plus anciennes. Le polymère peut devenir soluble et permet de réaliser des membranes chargées par des échangeurs inorganiques (membranes hybrides).

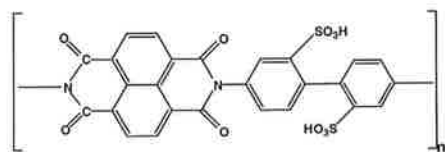


• Membranes Ballard : polyfluorostyrène sulfoné (BAM 3) ;

A_1, A_2, A_3 : alkylperfluorohalogénés, 1 à 3 meq/g : dérivées des premières membranes General Electric, ces membranes semblent être fabriquées et équiper certaines piles Ballard ; mais les informations sont contradictoires.



• Polyimides (LMOPS-CEA) : polyimide naphthalénique sulfonique ; capacité d'échange ; 1,27 meq/g. Ce sont de nouveaux produits dont la thermostabilité laisse espérer des durées de vie intéressantes.



Signalons également les membranes greffées sous rayonnement, type Solvay, intéressantes pour les DMFC, car possédant une perméabilité au méthanol plus faible que les membranes classiques.

Les développements des différents types de PAC...

La politique européenne

C'est grâce aux programmes lancés par la Communauté européenne, en 1985-1987, que l'Union européenne a vu un développement rapide des PAC face aux projets américains et japonais (tableau I).

En Europe, les piles à combustible à oxydes (SOFC) sont à nouveau envisagées comme source autonome d'électricité et de chaleur, en particulier par GDF avec Ceramatec.

L'activité sur les piles à combustible à carbonates fondus est importante aux Pays-Bas où le gouvernement a initié, en 1980, un programme national. Il lance actuellement avec des partenaires industriels un programme de 10 à 25 unités de 250 kW chacune alimentées en gaz naturel et gaz de charbon dont la commercialisation est prévue prochainement. Quant aux PAFC, les Italiens avec Ansaldo se sont associés à International Fuel Cell Corporation (TFC) pour construire des stations de 200 kW dont actuellement 10 unités ont été installées. Il est prévu d'installer deux unités formant une station de 1 MW à Milan.

Tableau I - Stratégie de l'Union européenne.

	PAFC	MCFC	SOFC	SPFC
État actuel	3 000 ECU/kW 1 M W/USA 11 M W/JAP	20 000 ECU/kW 100 kW	30 000 ECU/kW 25 kW	5 000 ECU/kW 50 kW
Objectifs 2005	Stack : 300 ECU : kW Système : 1 000 ECU/kW 40 000 heures	500 ECU/kW 40 000 heures	500 ECU/kW 40 000 heures	Stack : 200 ECU/kW Système : 1 500 ECU/kW 20 000 heures
Budget (Total : 85 MECU)	0 %	29	29	35 reformer 7 %

Concernant les PEMFC, les premiers programmes Joule de la Communauté européenne ont encouragé la recherche sur les électrolytes solides en remplacement des polymères perfluorés pour des piles à méthanol direct (Joule I et II) et la réalisation des PEMFC.

Plusieurs programmes Joule II sont encore en cours concernant plus spécifiquement les PEMFC pour la voiture électrique (voir ci-dessous).

Les applications « stationnaires »

La filière de PAFC (filière à acide phosphorique) : c'est la plus avancée, elle fait déjà l'objet d'une commercialisation dont les objectifs essentiels sont la réalisation de centrales stationnaires de grande puissance (typiquement 5 à 20 MW). Elles permettent également la cogénération chaleur-électricité pour des ensembles immobiliers (50 à 1 000 kW). Travaillant généralement sous quelques bar, elles offrent des rendements électrique et thermique de l'ordre de 40 %.

Développées initialement aux États-Unis par Westinghouse et United Technologies Corporation, elles ont conduit, dès les années 1980, à des centrales de démonstration d'environ 5 MW au Japon (Tokyo Bay), pour passer dans la deuxième génération à des puissances dépassant les 10 MW avec l'association de deux sociétés : Toshiba et International Fuel Cell Corporation (IFC).

Au Japon également, dans le cadre du projet Moonlight, d'autres sociétés industrielles (soutenues par le NEDO) se sont engagées dans de telles démonstrations (Kansai Electric Power Co, Technology Research Association, Fuji Electric...). Pour les installations de plus petite puissance, on note l'implication, outre IFC, de sociétés comme Mitsubishi Electric Corporation (MELCO) avec une réalisation de 200 kW à l'Hôtel Plaza à Osaka.

La filière « carbonate fondu (MCFC) » devrait entrer au stade de la commercialisation avec quelques années de retard sur la précédente. Elle est cependant promise à un avenir important dans la mesure où sa température de fonctionnement lui permettra un reformage *in situ* du gaz naturel, ou l'utilisation de gaz de charbon épuré.

Là encore, les sociétés japonaises et américaines, parfois associées (IFC), sont proches de la commercialisation d'unités de l'ordre du MW après des tests sur des unités de plus faible puissance. Citons par exemple, Energy Research Co (ERC), American Power Corp. ou MC Power Corporation

aux États-Unis. Au Japon, citons Hitachi, Ishikawajima-Harima Heavy Industry (IHT), Melco, Sanyo et Toshiba.

En Europe, Ansaldo et deux compagnies néerlandaises (Stork et Royal Schelde) disposent (ou vont disposer prochainement) de prototypes de 50, 100 et 200 kW.

Les piles alcalines (AFC) ont été développées initialement par Pratt et Whitney (devenu en partie IFC) puis par Air Craft Division de United Technology (UTC) et par la Joint Venture avec Toshiba, pour équiper notamment les vols Appolo et le Space Shuttle Orbiter. En France, rappelons qu'il y a eu, dès 1967, des études dans ce domaine par des sociétés telles que Thomson (études transférées ensuite à Alcatel).

La société belge Elenco a fabriqué, jusqu'en 1995, quelques éléments de 1,5 à 15 kW. Actuellement, la société anglaise Zevco reprend l'étude de ce développement. Au Canada, le programme Astrid poursuit la mise au point de tels dispositifs. Son inconvénient majeur, par rapport à la PEMFC, est l'obligation d'utiliser un comburant et un combustible décarbonatés pour éviter la carbonatation de l'électrolyte.

Les piles à combustible à oxydes (SOFC) ne font pas encore l'objet de développements aussi avancés que les filières PAFC ou MCFC, bien que Westinghouse, qui travaille depuis quarante ans sur la technologie tubulaire, ait récemment développé (1990), avec Osaka Gas (Japon) et Kansai Electronic Power Company, un générateur de 25 kW (un autre de 100 kW est en cours de test). Elles suscitent plutôt des recherches de pré-développement, voire même plus amont, dans le but de sélectionner la gamme de température et les matériaux les plus appropriés. La technologie planaire apparaît très prometteuse dans la mesure où elle permet des réductions de poids et donc de quantités de matériaux au Japon où elle fait l'objet de nombreuses études (Mitsubishi Heavy Industries, Osaka Gas, Fuji Electric Company, Saibu Gas, Mitsui Engineering).

En Europe, citons Daimler-Benz, Siemens-Metallwerk Plantsee, ECN aux Pays-Bas, Risø au Danemark, Imperial College en Grande-Bretagne (il a été présenté au 5th Groove Fuel Cell Symposium, en 1997, une SOFC miniature capable d'alimenter un ordinateur portable pendant une trentaine d'heures).

Aux États-Unis, plusieurs laboratoires (Ceramtec, Allied Signal...) étudient cette technologie.

Les applications au véhicule électrique

La PEMFC présente de sérieux atouts pour être le convertisseur d'énergie embarqué à bord des véhicules électriques du futur. En effet, la possibilité de faire un plein rapide de carburant donne un avantage conséquent aux PAC face aux batteries, qui nécessitent, elles, un temps de recharge de plusieurs heures. De plus, le réservoir à hydrogène comprimé ou liquéfié, ou un carburant comme le méthanol ou les hydrocarbures avec reformeur, autorise une autonomie de plus de 500 km.

Les PEMFC, avec l'utilisation de membranes de type perfluorées sulfoniques et les progrès réalisés sur les électrodes, permettent d'atteindre des densités de puissance suffisantes

pour les applications envisagées et des durées de vie de plusieurs années.

Les avantages de la PEMFC peuvent être listés ainsi :

- densité de puissance élevée (0,5 W/cm² d'électrode),
- rendement thermodynamique élevé (jusqu'à 70 %),
- électrolyte solide : absence de liquide corrosif et compatibilité des empilements,
- démarrage rapide même à basse température.

Les inconvénients majeurs, pour l'instant, se situent avant tout au niveau du coût des matériaux (actuellement supérieur à 12 kF/kW : quasiment 50 % pour les plaques bipolaires, pour la membrane : 35 % et 15 % pour le platine). Par ailleurs, l'intolérance au CO du catalyseur de l'anode reste une contrainte et la gestion de l'eau qui conditionne aussi les performances de la cellule est délicate. Pourtant, la PEMFC apparaît comme un candidat sérieux pour la traction des véhicules électriques et fait l'objet d'études importantes et de pré-développements industriels.

Le *tableau II*, qui date de 1994, donne une idée des ordres de grandeurs des performances comparées pour une PEMFC et une PAFC, des progrès importants ont été réalisés depuis par Ballard et De Nora sur les PEMFC.

Tableau II - Exemples de caractéristiques d'une pile de 20 kW pour véhicule électrique.

Type de pile	PEMFC de GE	PAFC de UTC
Poids pile/véhicule (kg)	150/1250	250/1450
Volume pile (dm ³)	120	200
Surface des électrodes (m ²)	5,6	8,3
Température de fonctionnement (°C)	0 à 100	120 à 180
Quantité de platine (mg/cm ²)	8	0,5
Tension de cellule (V)	0,72	0,85
Densité de courant (mA/cm ²)	500	300
Densité de puissance (mW/cm ²)	360	250
Rendement énergétique (CH ₃ OH)	0,51	0,57
Temps de mise en route (min)	0	5

Actuellement, parmi les sociétés les plus avancées pour l'application de la PEMFC au véhicule électrique (*tableau III*), on peut citer les sociétés canadienne Ballard Power Systems Inc. et la société italienne De Nora.

Depuis 1993, Ballard a mis au point un bus de démonstration qui fonctionne grâce à 21 modules de 5 kW alimentés en hydrogène et en air. Ce bus, dont les performances sont équivalentes à celles d'une version classique diesel, a été la première validation significative de l'utilisation d'une PEMFC comme unique source d'énergie au sein d'un véhicule électrique. Le système d'énergie constitué de piles à combustible occupait cependant un tiers de l'habitacle du bus.

Par la suite, en 1995, un nouveau bus de taille supérieure, alimenté par un module de 250 kW avec un réservoir autorisant une autonomie de 400 km a été construit. L'objectif de Ballard est maintenant de commercialiser une version définitive ayant 550 km d'autonomie à l'horizon 2000. Des sociétés européennes (GEC-Alsthom et Daimler-Benz)

Tableau III - Un aperçu des programmes européens en cours sur le véhicule électrique à PEMFC.

Fabricants	De Nora	De Nora	Ballard
Programmes	FEVER Renault	Hydro-gen PSA	Necar 2 DBenz
Montants MECU (coût)	5	7	30
Caractéristiques : pile/kW	30	30	50
Tension/V	90	60	180
Performances kg/kW	10	4	0,8
Platine mg/cm ²	1	0,8	
Prix pile Ecu/kW	5 000 (2 000)		3 200 (600)
Hydrogène (stockage)	Liquide 25 k	Gazeux/ 700 bars	Gazeux/ 250 bars

ont pris des participations financières importantes dans Ballard.

En Europe, Daimler Benz a présenté, en 1996 (11th World hydrogen energy Conference), le premier monospace, baptisé NECAR II (no emission car), utilisant des piles construites sous licence Ballard. La densité de puissance atteinte par le PAC est de 1 kW/kg.

Le programme NECAR III a permis de réaliser cette année une voiture « Mercedes classe A » équipée d'une PEMFC avec reformeur alimenté au méthanol. Le véhicule possède une autonomie de 400 km avec 38 litres de méthanol.

En France, plusieurs programmes Joule ont été menés à bien (figure 4), par exemple :

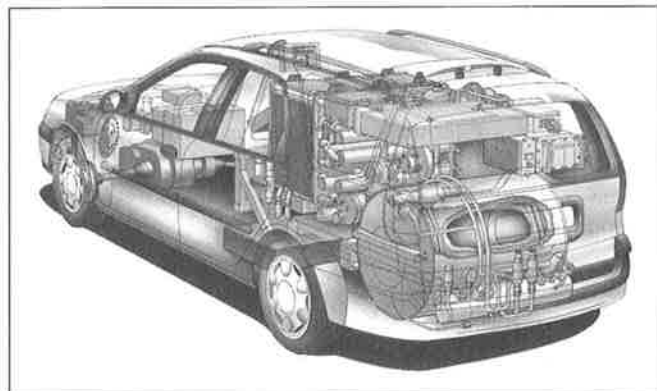


Figure 4 - Renault Laguna du projet FEVER, équipée d'une pile De Nora et d'un réservoir cryogénique Air Liquide.

- **Fever** avec Renault, École des mines de Paris, Volvo, De Nora et Air liquide, avec le stockage cryogénique de l'hydrogène et qui a abouti à une PEMFC de 30 kW montée dans une Laguna. Ce prototype roule en démonstration depuis juin 1998. Le véhicule emporte 8 kg d'hydrogène liquide pour une autonomie de 500 km à la vitesse de 120 km/h. L'énergie générée par la pile De Nora est de 30 kW (avec 3 piles de 10 kW), la pression est de 3 bars. La pile génère 90 V continu. De Nora a fait des progrès considérables et propose dès maintenant des PAC à la vente (figure 5).

- Dans le programme Joule III, il faut citer le projet **Hydro-Gen** regroupant le CEA, De Nora, Air Liquide,

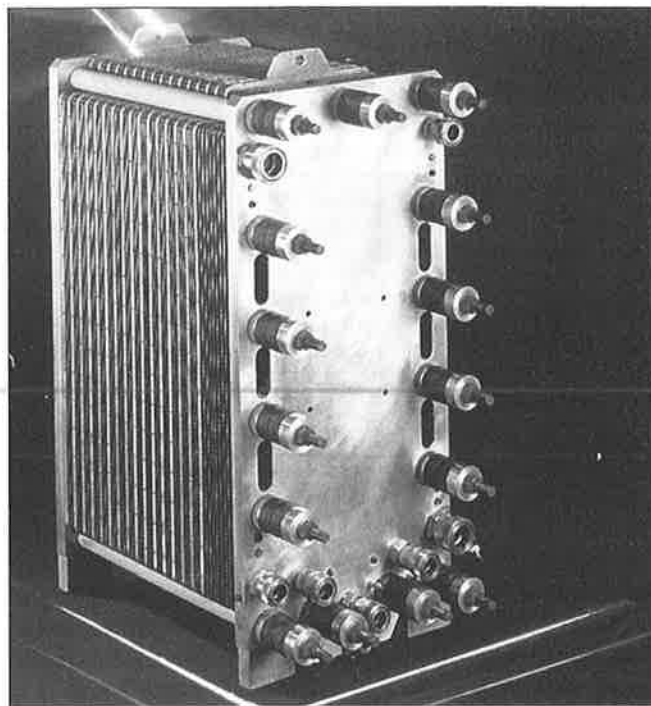


Figure 5 - Photo d'une pile De Nora : 10 kW stack (10 kg/kW) 1996. En 1998, la puissance nominale atteint maintenant 2 kg/ kW.

Peugeot, Renault et Solvay, démarré en 1996 et se terminant en 1999. Les objectifs pour le poids du stack sont 120 kg (4 kg/kW) et 105 dm³ pour le volume. 5 kg d'hydrogène doivent assurer une autonomie de 300 km.

D'autres applications plus spécifiques et d'ordre militaire sont plus que jamais d'actualité. L'Allemagne finance notamment un projet de **sous-marin** utilisant une pile Siemens de 30 kW.

Au Japon : deux projets sont à citer dans le domaine de l'automobile : Toyota et Mazda tous deux à base de PEMFC.

Le projet Toyota concerne un véhicule 4x4 pouvant atteindre 125 km/h, fonctionnant avec une pile de 25 kW de 120 kg au méthanol avec reformeur.

Le véhicule du projet Mazda a pour nom Demio, il fonctionne avec une pile de 20 kW (4 modules de 5 kW). Il est alimenté par l'hydrogène stocké sous forme d'hydrure. Il utilise des supercondensateurs utilisés comme tampon.

Aux États-Unis : il faut signaler, parmi d'autres, le projet original de Chrysler qui utilise comme carburant l'essence reformée par le procédé POX (pour oxydation partielle du carburant).

Les **DMFC** (pour direct methanol fuel cell) : l'oxydation du méthanol directement dans la PAC permet d'utiliser directement un combustible liquide (le méthanol). Cependant, les rendements sont pour l'instant 2 à 3 fois plus faibles qu'avec l'hydrogène. Une des raisons est la perméation du méthanol à travers la membrane et l'oxydation incomplète du méthanol en CO côté anode. Des progrès importants ont été obtenus par la modification du catalyseur anodique (Pt/Ru par exemple). Le **tableau IV** donne une idée des performances obtenues.

Deux projets **JOULE** de l'UE sur le méthanol direct (DMFC), l'un avec Siemens, l'autre appelé Nemeceel (pour New Methanol Fuel Cell) avec SRTI-System, Thomson-LCR,

Tableau IV - État de l'art dans les DMFC.

Laboratoire coordinateur	Source-Journal	Puissance mW.cm ⁻²	T °C	Voltage(V)	Charge Pt mg cm ⁻²	P O ₂ atm	P met atm	Année
Jet propulsion (USA) G. Halpern	Journal Power Sources	140	90	0.47	0.5	1.5	-	1994
University of Newcastle (U.K.) A. Hamnett	Journal Power Sources	160	100	0.2	4	1.8	-	1995
Siemens A.G. (D) A. Waidhas Report	European Community	156	130	0.5	4	4	-	1995
Los Alamos J. Electroch. (USA) S. Gottesfeld	Society	370	130	0.5	2.3	5	3	1996
CNR-TAE (IT) V. Antonucci	J. Electroch. Society	150	95	0.4	0.8	3	1	1996

PSA, Solvay, l'université de Poitiers, De Nora, le CNR et le CNRS (LMOPS), ont pour objectif d'obtenir des densités de courant de l'ordre de 200 mA/cm². Les voies choisies sont les augmentations de pression et de température de réaction.

Conclusion

Les piles à combustible, après une longue épopée, sont maintenant une réalité industrielle avec laquelle il va falloir compter, que ce soit dans le domaine de l'alimentation des sites isolés, en alimentation de secours ou pour le véhicule électrique. Bien que les prix soient encore élevés, les qualités de rendement et de faible pollution en font des systèmes incontournables pour le futur proche.

Il apparaît que la PEMFC est bien placée en particulier pour une application au véhicule électrique. Bien sûr, tout n'est pas résolu et, en particulier, le problème du stockage de l'hydrogène à bord du véhicule. Cependant, la résolution progressive de difficultés antérieures laisse bien augurer des systèmes futurs.

Remerciements

L'auteur tient à remercier Jean-Michel Léger (université de Poitiers) et David Corgier (société Renault) et toute

l'équipe pour la relecture du manuscrit.

Nous remercions également les sociétés qui nous ont permis de reproduire les photos (Renault, Peugeot, Mercedes).

Références

- Appleby A.J., *Fuel cells : trends in research and applications*, Hemisphere/Springer, Washington, **1987**.
- Kordesch K., Simader G., *Fuel cells and their applications*, VCH, **1996**.
- Document de la Commission européenne : *A ten year fuel cell research, development and demonstration strategy for Europe*, **1995**.
- *Cahiers de synthèse pour une stratégie du CNRS en science et génie des matériaux*, Lyon, déc. **1997**.
- Thèse de Sylvain Faure, CEA-LMO, Grenoble, oct. **1996**.
- *J. of power Sources*, Proceedings of the 5th grove fuel cell Symposium (London, sept 1997), vol. 71, n° 1-2, mars **1998**.
- Chaumain G., Piles à combustible, perspectives-programmes, Journée SFC/SFT, Paris, déc. **1994**.
- Lamy C., Léger J.M., La pile méthanol-air à oxydation directe du méthanol, Journée SFC/SFT, Paris, déc. **1994**.
- C. Lamy, J.M. Léger, *J. Phys. IV*, colloque C1, vol. 4, janv. **1994**.
- Ponthieu E., Conférence politique européenne (5th grove fuel cell Symposium (London, sept. **1997**).

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06