

Piles à combustible

Jacques Fouletier

Summary

Fuel cells

Fuel cells are electrochemical devices that convert the chemical energy of a reaction directly into electrical energy. The basic physical structure or building block and a brief description of the cells of interest are given with accent on PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) and SOFC (solid oxide fuel cell). Examples of industrial designs under progress are described.

Mots-clés

Piles à combustible, polymère, oxyde solide, matériaux constitutifs, dispositifs.

Key-words

Fuel cells, SOFC, PEMFC, technology overview, designs.

Une pile à combustible est un générateur électrochimique capable de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible gazeux (hydrogène, gaz naturel, gaz de charbon ou méthanol) en électricité, chaleur, eau (ou vapeur d'eau) et gaz carbonique, en utilisant un comburant approprié (l'oxygène de l'air, par exemple).

Bien que le principe des piles à combustible soit connu depuis le début du XIX^e siècle, les premières utilisations réelles datent des missions spatiales américaines (missions Apollo) puis, plus récemment, comme générateurs de secours pour immeubles de bureaux. En France, les recherches sur les piles à combustible ont connu un grand développement entre 1960 et 1975. Au cours des années 80-90, plusieurs programmes soutenus par la Communauté Européenne (Joule, Brite-Euram) ont permis de coordonner savoir-faire et ressources des principaux centres de recherches et des industriels. Le club de réflexion « Pile à combustible » a permis de rassembler l'ensemble des partenaires intéressés. Dans les années 90, les recherches se sont coordonnées autour des programmes PREDIT. Depuis 1999, un réseau de recherche et d'innovation technologiques « Pile à combustible », mis en place par le ministère, a permis de financer plus de trente projets qui associent recherche publique et industriels. Les objectifs principaux concernent la levée des barrières technologiques actuelles et la création et/ou la croissance d'entreprises innovantes.

Les objectifs actuels concernent la traction des véhicules (automobiles, autobus ou camions), la production décentralisée d'électricité, le chauffage des bâtiments, voire les applications portables (ordinateurs, téléphones, etc.). Dans le contexte actuel de diversification énergétique, les

piles à combustible présentent, en effet, des performances intéressantes en termes de rendement, de souplesse d'utilisation (potentiellement équivalente à celle des moteurs thermiques), d'autonomie (plus de 500 km pour un véhicule électrique), de nuisance (bruit, polluants), de modularité, etc. Sur la base des données actuelles, il apparaît que les coûts des systèmes complets doivent être réduits d'un facteur 10 à 20 pour la production d'électricité stationnaire et d'un facteur 50 pour les systèmes à intégrer dans les véhicules électriques.

On distingue cinq types principaux de piles à combustible fonctionnant à partir d'hydrogène et d'oxygène de l'air :

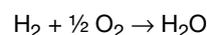
- les piles basses températures : piles à électrolyte polymère (PEMFC pour « proton exchange membrane fuel cells ») et piles à combustible alcalines (AFC pour « alkaline fuel cells »),
- les piles moyennes températures : piles à combustible à acide phosphorique (PAFC pour « phosphoric acid fuel cells »),
- les piles hautes températures : piles à carbonate fondu (MCFC pour « molten carbonate fuel cells ») et piles à électrolyte solide (SOFC pour « solid oxide fuel cells »).

En outre, on doit considérer la pile à combustible DMFC (« direct methanol fuel cell ») qui utilise directement le méthanol, sans conversion préalable.

L'accent sera porté principalement sur les piles à électrolyte polymère et les piles à oxyde électrolyte solide qui sont actuellement les deux filières privilégiées sur le plan international.

Description des piles à combustible

Une pile à combustible est constituée fondamentalement d'une anode alimentée en combustible et d'une cathode alimentée en comburant, ces deux électrodes étant séparées par un électrolyte (conducteur ionique et isolant électronique). Dans le cas d'une pile alimentée en hydrogène et oxygène, la réaction globale s'écrit :



En réalité, cette réaction globale a lieu simultanément en deux étapes : une réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de la cellule et une réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode. Les électrons produits à l'anode passent par le circuit extérieur jusqu'à la cathode pour

Les différents types de piles à combustible

- AFC (alkaline fuel cells) : piles à combustible alcalines
- DMFC (direct methanol fuel cell) : piles à méthanol direct
- MCFC (molten carbonate fuel cells) : piles à carbonate fondu
- PAFC (phosphoric acid fuel cells) : piles à combustible à acide phosphorique
- PEMFC (proton exchange membrane fuel cells) : piles à combustible à électrolyte polymère
- SOFC (solid oxide fuel cells) : piles à électrolyte solide

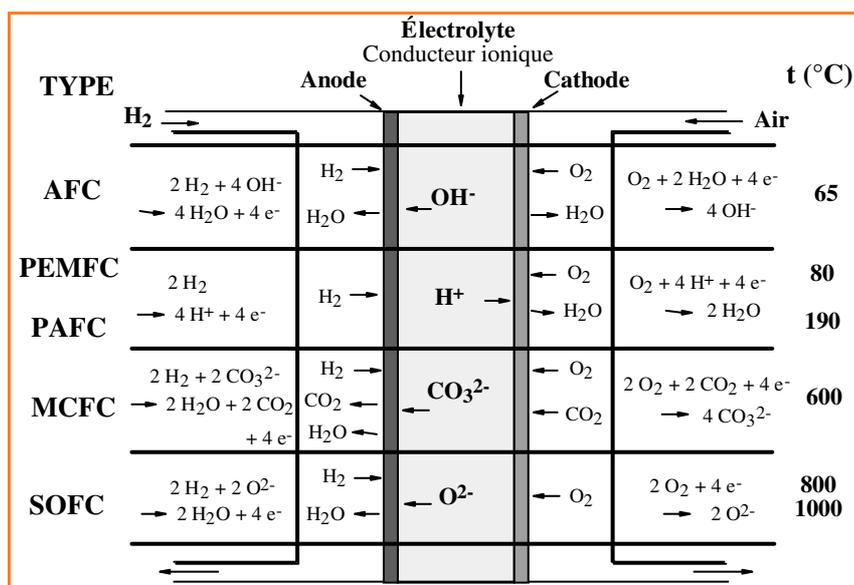


Figure 1 - Principe de fonctionnement des différentes piles à combustible alimentées en hydrogène et en air.

participer à la réaction du comburant. La figure 1 présente les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode selon le type de pile à combustible.

Le rendement pratique d'une pile à combustible est élevé car il n'est pas limité par le rendement de Carnot. Le rendement global peut atteindre 60 % ; il est donc largement supérieur à celui des moteurs thermiques.

Le choix du combustible alimentant la pile et de son infrastructure restent actuellement une question sans réponse mais néanmoins essentielle pour la commercialisation des piles à combustible dans le transport. L'hydrogène est un combustible propre (pas d'émission de dioxyde de carbone), mais il pose actuellement des problèmes de stockage (sous forme de gaz comprimé sous 300 bar ou liquéfié à - 250 °C, éventuellement sous forme d'hydrures métalliques) et de distribution. Jusqu'à présent, les recherches n'ont indiqué aucune contre-indication à l'utilisation de l'hydrogène comme combustible en terme de sécurité. On envisage la production d'hydrogène à partir de bioéthanol (issu de la biomasse). L'utilisation d'hydrocarbures (essence, gaz naturel) permettrait de résoudre le problème de la distribution. Cependant, à l'heure actuelle, pour obtenir un rendement satisfaisant, il est nécessaire d'effectuer préalablement une conversion en hydrogène dans un dispositif supplémentaire, le reformeur. L'hydrogène est obtenu par réaction entre le combustible (gaz naturel, essence, méthanol) et de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur (nickel). La réaction produit de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Toutefois, de petites quantités de monoxyde de carbone sont également produites pendant ce processus, ce qui nécessite une étape de réduction de la teneur à moins de 10 ppm dans le cas de l'alimentation d'une pile à combustible basses ou moyennes températures. Actuellement, seul le méthanol est envisagé comme combustible, sans reformage préalable, dans les DFMC. Cependant, les rendements actuels sont très inférieurs à ceux qui sont obtenus avec l'hydrogène en raison de l'oxydation incomplète du combustible et à la perméabilité des membranes pour le méthanol.

Les piles à acide phosphorique sont aujourd'hui disponibles sur le marché pour la réalisation de centrales isolées de 5 à 20 MW et pour la co-génération électricité-chaleur dans des

ensembles immobiliers de 50 à 1 000 kW. L'électrolyte concentré (97 %) est dispersé dans une matrice poreuse (carbure de silicium, PTFE). La température de fonctionnement est comprise entre 150 et 210 °C, ce qui présente un double avantage : sensibilité moindre au risque d'empoisonnement par le monoxyde de carbone ou le soufre et gestion de l'eau simplifiée puisque sous forme gazeuse. Les principaux inconvénients concernent un démarrage à froid relativement lent, des problèmes de corrosion et la quantité élevée de catalyseur – platine ou un de ses alliages – nécessaire (de 3 à 4 g.kW⁻¹). Les piles alcalines ont été développées initialement aux États-Unis pour équiper les vols Apollo. L'électrolyte est la potasse (30 %), la température de 60 °C et la pression de quelques bars. Leur principal avantage est l'utilisation de catalyseurs cathodiques moins nobles que ceux des piles à électrolyte acide. Leur principal inconvénient est le risque de

carbonatation de l'électrolyte qui impose l'utilisation de combustible et de comburant décarbonatés (50 ppm de dioxyde de carbone suffisent pour obstruer les pores de l'électrode par formation de carbonates).

La filière carbonate fondu est proche de la phase de commercialisation. L'électrolyte est un mélange eutectique de carbonates fondus (Li₂CO₃-K₂CO₃) dans une matrice d'aluminate de lithium. La cathode est constituée d'oxyde de nickel lithié, l'anode est en alliage Ni-Cr. La pile fonctionne à 600 °C. L'anode a une bonne résistance à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone mais reste sensible aux produits soufrés. Les problèmes de corrosion, de tenue mécanique et de dissolution partielle de la cathode sont importants.

Les PEMFC mettent en œuvre une membrane perfluorosulfonée solide, conductrice protonique. La température de fonctionnement est comprise entre 80 et 100 °C. Elles possèdent un certain nombre d'avantages : un bon démarrage à froid, une densité de puissance élevée (0,5 W.cm⁻² d'électrode), un électrolyte solide favorable à la compacité des modules et la réduction des problèmes de corrosion. Les inconvénients actuels concernent le coût des matériaux (plaques bipolaires, membranes et catalyseurs), l'empoisonnement irréversible de l'anode par le monoxyde de carbone et la gestion de l'eau.

Les piles à oxyde électrolyte solide connaissent un développement industriel moins important que les PAFC ou les MCFC. L'électrolyte solide est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. La technologie est soit tubulaire (Westinghouse), soit planaire (Sulzer, par exemple). L'anode est constituée d'un cermet (matériau composite formé de produits céramiques enrobés dans un liant métallique) nickel-zircone et la cathode est un manganite de lanthane dopé. Des piles de 25 à 100 kW sont testées depuis plusieurs années. Les inconvénients principaux concernent la température de fonctionnement élevée (800-1 000 °C) et la sensibilité de l'électrolyte aux cycles thermiques et aux gradients de température. En revanche, l'anode est totalement insensible à la présence de monoxyde de carbone (mais demeure sensible aux produits soufrés) et le reformage *in situ* du gaz naturel peut être envisagé.

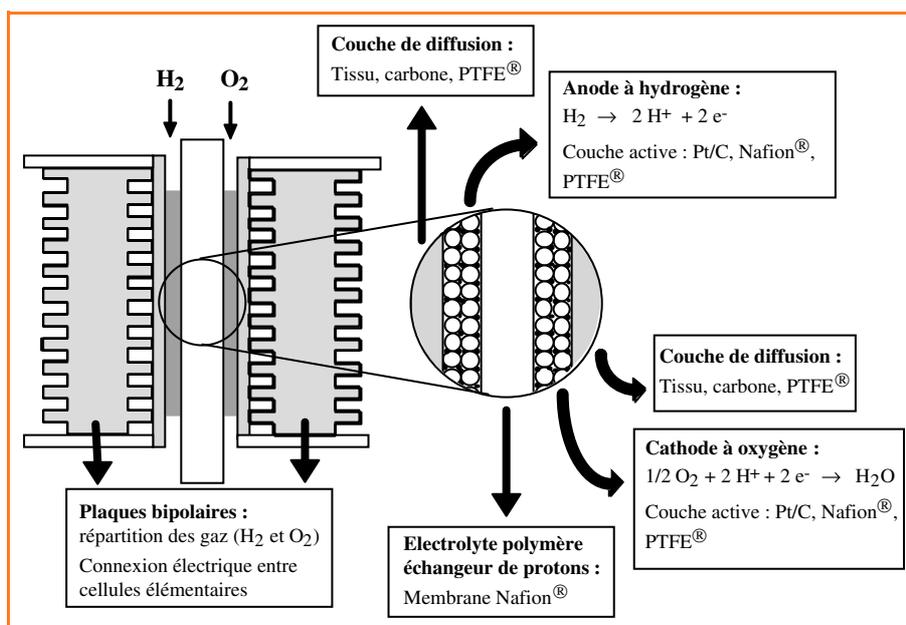


Figure 2 - Coupe schématique d'une pile à combustible de type PEMFC.

Les piles à combustible à électrolyte polymère (PEMFC)

La figure 2 présente une coupe schématique d'une PEMFC. Le cœur de la pile est constitué d'une membrane polymère, conductrice ionique, recouverte sur ses deux faces par une électrode poreuse, constituée d'un conducteur électronique (carbone) recouvert d'un catalyseur. Les cellules élémentaires sont assemblées pour former un module à l'aide de plaques bipolaires.

Les performances des PEMFC dépendent :

- de la qualité des catalyseurs (jusqu'à présent platine et alliages),
- de la conception des électrodes qui doivent offrir la plus grande surface d'échange possible avec les gaz,
- de la conductivité de l'électrolyte polymère (10^{-1} - 10^{-2} S.cm⁻¹), de sa stabilité chimique (stabilité à l'oxydation et à la réduction, stabilité à l'hydrolyse), de ses propriétés mécaniques et de sa perméabilité aux gaz (hydrogène ou méthanol),
- de la gestion des gaz (pression, humidification), de la chaleur, de la qualité des séparateurs.

Les membranes

La membrane la plus utilisée actuellement est le Nafion® de DuPont de Nemours, apparu dans les années 60, qui peut être considéré comme de l'acide perfluorosulfonique fixé dans un réseau polymère (figure 3). Sa structure, voisine de

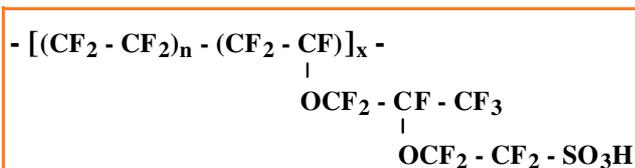


Figure 3 - Formule du Nafion® (polymère perfluorosulfoné échangeur de protons).

celle du polytétrafluoroéthylène (PTFE ou « Teflon »), lui confère une bonne résistance mécanique et chimique. L'introduction des groupes ioniques est effectuée soit par copolymérisation ou polycondensation des monomères, soit par réaction chimique (sulfonation ou greffage) sur le polymère. La conduction ionique est maximale quand la membrane est saturée en eau.

Les études actuelles sont consacrées à la recherche de nouvelles membranes pour remplacer la membrane Nafion dont le coût est trop élevé (plus de 680 .m⁻²) pour une fabrication de piles à grande échelle. Les performances de ces membranes doivent être comparables à celles des membranes perfluorées en termes de conductivité, de stabilité électrochimique, de vieillissement et de stabilité mécanique. Par ailleurs, elles devront être

de prix beaucoup plus faible (dans le cas d'une application pour le véhicule électrique, un prix inférieur à 15,3 .m⁻² doit être envisagé). Elles devront également pouvoir être utilisées à des températures plus élevées – ce qui est favorable sur le plan de la cinétique des réactions d'électrode, sur la résistance à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, voire pour l'utilisation directe du méthanol –, et être moins sujettes à la déshydratation. On peut citer, à titre d'exemple, les membranes à base de polyfluorostyrène sulfoné, les polyimides sulfonés ou les polysulfones sulfonés. L'hydrogène provenant du reformage du gaz naturel ou du méthanol contenant plus de 100 ppm de CO, il est nécessaire que la température de fonctionnement soit portée à plus de 100 °C pour diminuer l'empoisonnement du catalyseur. Les membranes perfluorées actuelles perdent leurs propriétés au-delà de 120 °C. En revanche, d'autres membranes à base de polymères thermostables sont capables de fonctionner à des températures plus élevées si les conditions d'hydratation nécessaires à une bonne conductivité protonique sont maintenues.

Les électrodes

Les électrodes à gaz doivent présenter un contact triple entre le conducteur électronique, le conducteur ionique et la phase gazeuse. C'est pourquoi les couches actives des électrodes volumiques font intervenir quatre types de matériaux :

- le carbone (noirs de carbone, poudre de graphite) qui permet une bonne dispersion de catalyseur,
- les particules de catalyseurs (platine ou alliages) de taille nanométrique,
- le PTFE qui permet de jouer sur l'hydrophobicité et la création indispensable de pores pour la diffusion des gaz,
- l'électrolyte lui-même.

Les deux électrodes, anode et cathode, sont constituées de trois couches successives (cf. figure 2) :

- une couche externe, composée d'un tissu ou feutre de carbone ou de graphite servant d'amenée de courant et de support mécanique pour les autres couches et qui est

en contact avec la plaque bipolaire servant de répartiteur des gaz,

- une couche hydrophobe de carbone et de PTFE permettant une bonne distribution des gaz et l'amenée de courant vers la couche active (*couche de diffusion*),
- une couche à la fois hydrophile et hydrophobe composée de catalyseur supporté par du carbone, d'électrolyte polymère et de PTFE, où se produit la réaction électrochimique (*couche active*). Elle est en contact avec la membrane polymère échangeuse de protons.

La couche active des électrodes est réalisée par dépôt sur le tissu de carbone support d'une solution colloïdale contenant de l'électrolyte, du carbone platiné et du PTFE. L'ensemble, avec la membrane, est ensuite pressé à chaud.

Différents modèles de la couche active ont permis d'optimiser sa structure (porosité, épaisseur, etc.) et sa composition (fraction massique de platine, fraction volumique de Nafion[®], etc.) et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction électrochimique.

Dans une PEMFC, la chute du rendement énergétique incombe principalement à la forte surtension cathodique nécessaire pour compenser la lenteur de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène. En effet, la densité du courant d'échange de réduction de l'oxygène sur platine est de l'ordre de 10^{-10} A.cm⁻² alors qu'elle est de 10^{-3} A.cm⁻² pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

Les objectifs actuels concernent la diminution de la charge totale en catalyseur, l'amélioration du rendement et la réduction de la sensibilité de l'anode à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les améliorations apportées aux procédés d'élaboration des électrodes ont permis de réduire très sensiblement la quantité de catalyseur nécessaire qui est actuellement de 0,4 mg.cm⁻², tout en préservant les performances de la pile (une teneur inférieure à 0,1 mg.cm⁻² est visée). La réduction du chargement en platine n'est pas seulement imposée par une diminution du prix de revient des cellules mais également par les ressources mondiales qui ne seront pas suffisantes pour répondre aux demandes (pots catalytiques, piles à combustible). Le recyclage du platine des électrodes apporte aussi une réponse partielle au problème, et des recherches sont également en cours pour remplacer le platine comme catalyseur de la réaction de réduction de l'oxygène. Les alliages de platine du type Pt-Ru semblent moins sensibles à la contamination par les polluants.

Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires assurent le transfert électronique, la séparation des gaz ainsi que l'isolation « ionique » entre chaque élément du cœur de la pile et la dissipation de la chaleur. Les qualités suivantes, associées à un faible coût, sont demandées à ce matériau :

- une bonne conductivité électrique et thermique,
- une bonne stabilité chimique,
- une faible masse,
- une bonne stabilité mécanique, permettant une épaisseur la plus faible possible (< 0,5 mm).

Le choix du matériau reste à définir. Les plaques bipolaires les plus courantes sont en graphite, d'usinage très coûteux. Les aciers inoxydables sont des candidats intéressants, en dépit d'une masse volumique supérieure à celle du graphite. Une recherche de nouveaux matériaux est à entreprendre sur des alliages légers et résistants, des polymères ou des composites répondant à ce cahier des charges, l'objectif

global étant de réduire à la fois le coût, le poids et l'encombrement des composants.

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC)

Les piles à combustible de type SOFC n'ont pas atteint le stade de la commercialisation. Bien que deux technologies très différentes soient actuellement en cours de développement (concept tubulaire ou concept planaire), un certain consensus règne sur les matériaux constitutifs des dispositifs de démonstration. Les recherches sont cependant très actives dans le but de réduire le coût des cellules et la température de fonctionnement, d'améliorer les performances au cyclage en température, etc.

L'électrolyte solide

Les qualités requises pour l'électrolyte solide sont les suivantes :

- une structure cristalline stable entre la température ordinaire et la température de fonctionnement,
- une conductivité électrique suffisante (supérieure à 1 S.cm^{-1}),
- un nombre de transport électronique inférieur à 10^{-3} dans l'intervalle des pressions partielles d'oxygène fixées par le combustible et le comburant,
- une bonne imperméabilité physique aux gaz,
- une inertie chimique vis-à-vis des gaz présents aux électrodes et des matériaux d'électrode,
- un bon accord entre les coefficients de dilatation thermique vis-à-vis des matériaux d'électrode et d'interconnexion,
- la possibilité de fabrication de couches minces (inférieures à 50 μm),
- un coût de la matière première et de fabrication non prohibitif.

En dépit de recherches intenses depuis plus de quarante ans, l'électrolyte utilisé encore aujourd'hui est un conducteur ionique des ions oxyde, la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (9 % en mole, YSZ). Cet électrolyte, bien que possédant des qualités moyennes, notamment en termes de conductivité et de tenue mécanique aux cyclages thermiques, ne présente aucun défaut rédhibitoire contrairement à la plupart des matériaux de substitution proposés. Les recherches portent à la fois sur la diminution de la température d'utilisation (actuellement supérieure à 850 °C) et sur la diminution de la chute ohmique dans l'électrolyte solide. La diminution de la résistance de l'électrolyte peut être obtenue avec un matériau présentant une conductivité spécifique meilleure que celle de la zircone stabilisée ou en réduisant l'épaisseur de ce matériau. La *figure 4* présente les variations avec la température de la conductivité électrique d'oxydes proposés récemment.

La cérine (CeO₂) dopée au gadolinium (CGO) présente une conductivité environ cinq fois plus grande que celle de la zircone stabilisée à 800 °C. Cependant, une part de conductivité électronique apparaît côté anodique. Les conducteurs à base d'oxyde de bismuth (Bi₂O₃-Er₂O₃ ou Bimevox obtenu par substitution partielle de Bi₄V₂O₁₁ par un métal, tel le cuivre (Bicuvox), le cobalt, etc.) présentent également une forte réductibilité côté anodique. Dans les deux cas, l'interposition d'une couche de protection côté anodique semble nécessaire. Plus récemment, les gallates de lanthane dopés (La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}, LSGM) de

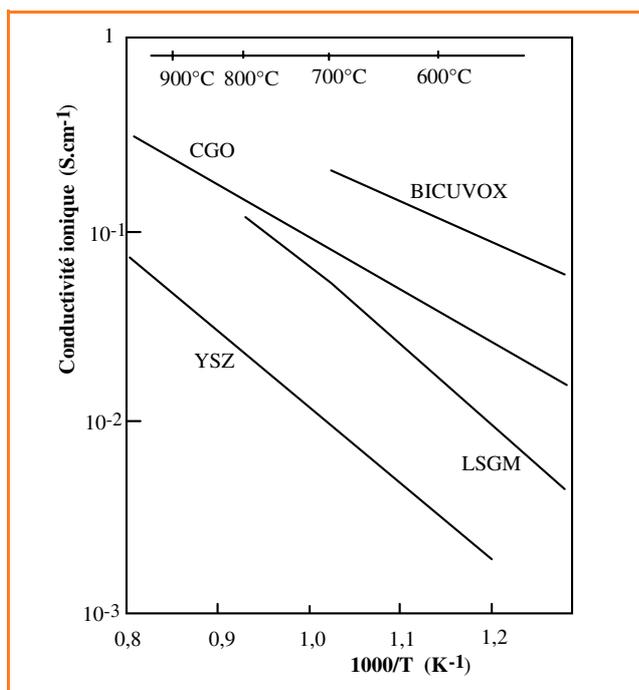


Figure 4 - Variations avec la température de la conductivité ionique d'oxydes électrolytes solides.

structure pérovskite, lacunaire en oxygène, ont été proposés ; leur stabilité à long terme reste à démontrer.

Des progrès considérables ont été obtenus dans la réalisation de couches minces d'électrolyte solide. Dans le système conventionnel, l'électrolyte solide d'une épaisseur de l'ordre de 100 μm joue le rôle de support, les électrodes étant déposées sur chacune des ses faces. Actuellement, des techniques peu coûteuses (coulage en bande, colaminage, etc.) permettent d'obtenir des plaques de tailles importantes. Dans le concept de pile « supportée », l'électrolyte solide est déposé en couche mince sur un support (la cathode ou l'anode), de structure poreuse et d'épaisseur de l'ordre du mm. Les techniques de dépôt (par exemple, EVD pour « electrochemical vapour deposition ») permettent d'obtenir des couches étanches de quelques μm .

Les électrodes

Les matériaux de cathode peuvent être classés en deux grandes familles :

- Les **électrodes à contact triple** pour lesquelles la réaction de réduction de l'oxygène se produit dans la zone de contact entre la phase gazeuse, le conducteur électronique et le conducteur ionique. A l'heure actuelle, c'est ce type d'électrode qui est généralement utilisé.

- Les **électrodes à diffusion interne** pour lesquelles la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers le matériau d'électrode : la réaction d'électrode se produit alors sur toute la surface de contact entre électrode et électrolyte. Ce nouveau concept très prometteur est en cours de développement. Des cobaltites de lanthane (LSC) ou des ferro-cobaltites de lanthane (LSCF), conducteurs mixtes par les ions et les

électrons, pourraient être utilisés à température notablement plus basse.

Le matériau de cathode actuellement utilisé est un manganite de lanthane dopé généralement au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM), conducteur électronique. Les performances en termes de surtension et de stabilité mécanique ont été fortement améliorées en déposant sur l'électrolyte une électrode composite LSM/YSZ, voire LSM/YSZ-LSM/LSC présentant des gradients de composition sur quelques dizaines de μm .

Les études récentes montrent qu'aux températures actuelles de fonctionnement, une réactivité entre le matériau d'électrode et la zirconie, avec formation d'une phase peu conductrice ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ne peut être totalement évitée.

Dans le cas d'une alimentation de la pile en hydrogène, l'anode est un cermet poreux nickel/YSZ. Une innovation récente concerne le reformage interne du méthane au sein même de la pile à combustible, ce qui apporterait des améliorations importantes : une réponse plus rapide aux variations de charge, un meilleur rendement du dispositif, un investissement inférieur (installation plus simple, sans reformeur additionnel). Par ailleurs, la chaleur consommée par la réaction de reformage est fournie par la réaction électrochimique elle-même. Les difficultés rencontrées concernent le dépôt de carbone (craquage du méthane et réaction de Boudouard) qui nécessite l'introduction d'un excès important de vapeur d'eau. D'autre part, un refroidissement local lié à l'endothermicité de la réaction de reformage est préjudiciable à la durée de vie des cellules. Dans le concept actuellement en cours de développement (RIP : *reformage interne progressif*), le reformage du méthane se produit progressivement sur le catalyseur dispersé à la surface de l'anode, générant de l'hydrogène qui est oxydé en vapeur d'eau (figure 5). Cette dernière réagit avec le méthane et produit de l'hydrogène. Le procédé nécessite une faible quantité de vapeur d'eau et si l'efficacité du catalyseur est modérée, le refroidissement dû à la réaction de reformage se répartit sur toute la surface de l'électrode.

Les matériaux d'interconnexion

La température de fonctionnement étant élevée, les critères de sélection des matériaux d'interconnexion sont très sévères : conductivité électronique élevée (supérieure à $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$), tenue mécanique, coefficient de dilatation thermique compatible avec les différents éléments constitutifs de la pile, tenue chimique en milieu très oxydant et très réducteur, faible résistance de contact entre plaque bipolaire et matériau d'électrode et absence de réactivité vis-à-vis des matériaux d'électrode. Aux températures de

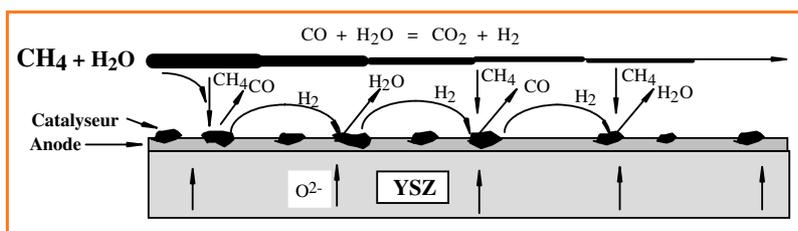


Figure 5 - Principe du reformage interne progressif.

Ce procédé est en cours de démonstration : les matériaux d'électrode testés actuellement sont des chromites de lanthane dopés au strontium dans lequel le catalyseur (ruthénium) est dispersé.

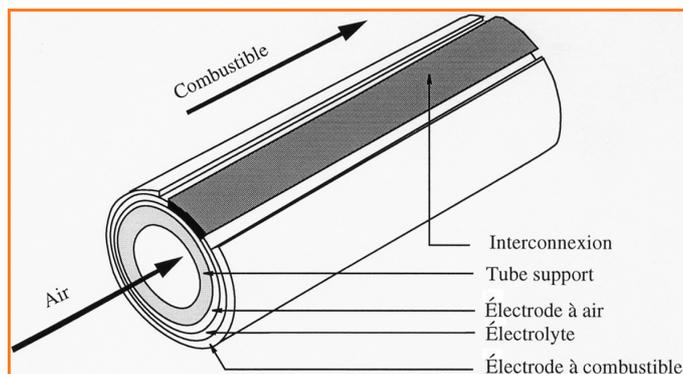


Figure 6 - Élément tubulaire « supporté » (Westinghouse).

fonctionnement supérieures à 900 °C, seules des céramiques du type chromite de lanthane dopé (avec du calcium, du magnésium ou du strontium) peuvent être utilisées. Une diminution de la température de fonctionnement (700-800 °C) présenterait l'avantage de pouvoir utiliser des alliages métalliques à base de nickel, ce qui réduirait très sensiblement leur coût. Dans le cas de l'utilisation d'un alliage riche en chrome, le dépôt d'une fine couche céramique permet d'éviter l'évaporation du chrome sous forme d'oxyde volatil.

Exemples de réalisations industrielles

Les figures 6 et 7 présentent deux exemples de cellules : le concept tubulaire « supporté » de Westinghouse (États-Unis) et la technologie planaire proposée par Sulzer Hexis (Suisse). La technologie tubulaire permet d'éviter le recours à une étanchéité à haute température entre compartiments anodique et cathodique. La cathode (LSM) est déposée sur un tube support poreux (zircone stabilisée à l'oxyde de calcium, 15 % en mole). Une couche étanche de YSZ (40 µm) est déposée par EVD sur la totalité de la cathode à l'exception d'une bande de 9 mm de largeur suivant une génératrice du tube. Cette bande est recouverte d'une couche étanche de matériau d'interconnexion de 40 µm permettant le contact électronique avec les cellules adjacentes. L'anode (cermet Ni/YSZ, 100-150 µm d'épaisseur) est déposée sur la surface externe, à l'exception de la zone au voisinage du matériau d'interconnexion. Ce dépôt est effectué en deux étapes : dépôt de nickel à partir d'une encre, puis dépôt de YSZ par EVD.

Dans la cellule développée par Sulzer, le combustible circule dans la zone centrale tubulaire (diamètre 22 mm), puis vers l'anode de chaque cellule grâce aux espaces laissés entre les petits cubes métalliques. Le combustible ne peut pénétrer côté cathodique car le matériau d'interconnexion recouvre tout le bord intérieur de la cathode sur une largeur de quelques mm. L'air est injecté par l'extérieur à l'aide des petits trous aménagés latéralement dans la plaque bipolaire. Il s'échauffe en traversant le matériau d'interconnexion vers le centre de celui-ci, en utilisant la chaleur produite par la cellule en fonctionnement, puis est injecté sur la cathode par les petits trous verticaux et ressort latéralement vers l'extérieur. Le combustible n'ayant pas réagi est brûlé à l'extérieur (co-génération électricité-chaleur).

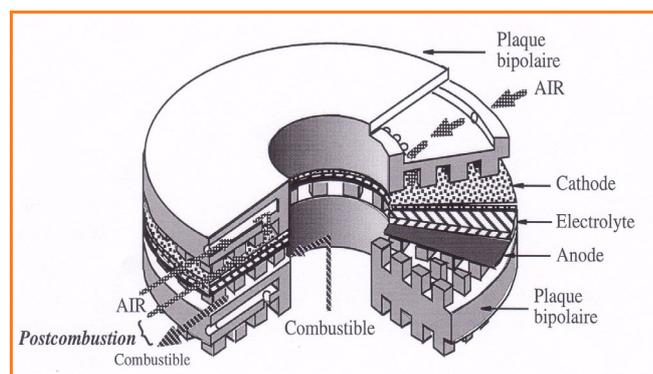


Figure 7 - Empilement « autosupporté » planaire (Sulzer Hexis).

Conclusion

Les piles à combustible développées initialement pour des applications spatiales et militaires sont en passe de fournir des solutions alternatives, que ce soit pour l'alimentation des sites isolés, pour l'alimentation de secours, pour le véhicule électrique, voire pour des applications portables. Leur fabrication en grande série nécessite cependant une réduction importante des coûts de fabrication.



Jacques Fouletier

est professeur de chimie des matériaux dans le Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) à l'université Joseph Fourier de Grenoble*.

Après sa thèse de doctorat, soutenue en 1976, il a consacré ses travaux de recherches à l'étude de l'interface entre un gaz et un solide

conducteur ionique et à la caractérisation des propriétés de transport dans les solides. Parallèlement à ses travaux de recherche fondamentale, il s'est impliqué dans le développement de dispositifs de contrôle d'atmosphère, de pompage de l'oxygène ou d'étude du mouillage des céramiques par les métaux liquides sous atmosphère contrôlée.

Ses recherches actuelles portent sur les piles à combustible à électrolyte solide fonctionnant à haute température (SOFC), et particulièrement sur l'utilisation comme combustible du méthane en remplacement de l'hydrogène dans le cadre du réseau technologique PACo « Piles à combustible ».

* LEPMI, INP Grenoble, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères.

Tél. : 04 76 82 65 78. Fax : 04 76 82 66 70.

E-mail : Jacques.Fouletier@lepmi.inpg.fr

Pour en savoir plus

- Dubois J.-C., *L'Act. Chim.*, janvier 1999, p. 19.
- Lloyd A., *Pour la science*, septembre 1999, n° 263.
- La pile à combustible, un moteur pour notre avenir, *Document de la Communauté européenne EUR 19367, 2000.*
- Nouvelles technologies de l'énergie, *Clefs CEA*, hiver 2000-2001, n° 44.
- Sites web : <http://www.ethz.ch> ; <http://www.sulzer.ch> ; <http://w4.siemens.com/kwu/fossil>
- N° spécial « Hydrogène, carburant propre ? Stockage, fabrication, conversion en énergie », *L'Act. Chim.*, 2001, 12.