

Y-a-t-il de la place pour les piles à combustible dans la transition énergétique ?

Ozlem Sel et Christel Laberty-Robert

Résumé Le développement des piles à combustible ne pourra se faire que si des matériaux innovants plus performants sont conçus. Les efforts actuels portent sur la conception de nouveaux matériaux, sur le développement d'architecture innovante de dispositifs électrochimiques, mais aussi sur la compréhension des mécanismes de vieillissement de ces dispositifs afin de rendre cette filière compétitive en termes de coût et de performances.

Mots-clés Piles à combustible (PAC), PEMFC, SOFC, Nafion®.

Abstract **Is there a place for fuel cells in the energy transition?**

The development of fuel cells is intimately related to the design of innovative and efficient materials. Recent research efforts show that the synthesis of new materials and innovative architecture as well as the understanding of ageing mechanisms are essential. These developments must be performed by taking into account a judicious balance between the cost and the performances of the overall systems.

Keywords Fuel cells (FC), PEMFC, SOFC, Nafion®.

Le développement des piles à combustible est étroitement lié à son combustible, l'hydrogène [1-2]. Les difficultés actuelles à résoudre sont encore sa fabrication à bas coût (il varie de 2 à 10 euros/kg en fonction de son mode de production et de transport) avec une empreinte carbone minimale, son stockage, sa distribution et sa réglementation [3]. Seul le stockage gazeux permet aujourd'hui une autonomie comparable à celle offerte par les combustibles actuels (pétrole, gaz...), du fait de sa faible densité et de sa forte volatilité. Un kilo de H₂ permet de parcourir 100 km pour un véhicule de classe moyenne, et 1 à 2 jours d'autonomie pour une maison tout confort chauffage exclu. Ces chiffres sont calculés pour un rendement électrique en sortie de pile de 50 %, soit 16 kWh [3].

Un projet pilote de grande envergure, autour de l'aéroport de Berlin-Schönefeld, rassemble les acteurs majeurs de la production d'énergie (Total, Enertrag, Linde, McPhy) [4]. Il s'élève à plus de 10 millions d'euros et est centré autour du stockage de l'électricité en « H₂ vert », fabriqué grâce aux énergies solaire et éolienne.

Dans le contexte de transition énergétique, cet article résume quelques faits récents marquants dans le domaine des piles à combustible.

Le développement des piles à combustible (PAC) et de la filière H₂ a démarré au milieu des années 1990 dans le but de limiter notre production de CO₂. De 2007 à 2012, les acteurs principaux en R & D étaient le Japon, les États-Unis, l'Allemagne et la Corée du Sud. En Europe, l'Allemagne est le pays le plus actif car le financement public de la recherche y est ~ 2,5 fois plus important qu'en France (Allemagne : 106,09 millions US\$; France : 43 millions US\$) ; les subventions reçues de l'Europe sont aussi importantes – à noter que la France se positionne à la deuxième place, ce qui démontre une recherche française reconnue au niveau européen. Dans un contexte international très concurrentiel, les acteurs de la R & D publique en France sont très actifs et sont rassemblés dans un GDR commun, appelé GDR-HySPaC [5].

Recherche amont au service de la compréhension des mécanismes de vieillissement dans le cœur de pile des PEMFC

Le cœur de pile (anode/électrolyte/cathode) est l'élément central qui pilote les performances, la stabilité à long terme et les coûts de production des PEMFC (« polymer electrolyte membrane fuel cell »).

Il est composé d'une membrane conductrice du proton recouverte de chaque côté par un film mince qui contient le catalyseur, lieu où se produisent les réactions électrochimiques. Ce film est complexe puisque trois matériaux y sont présents – nanoparticules de platine déposées sur du carbone enrobées dans un film mince de polymère conducteur de proton – et sont structurellement organisés les uns par rapport aux autres. Le CEA-SPRAM, en collaboration avec le CEA-LITEN, a mis en évidence pour la première fois la structure du film mince du Nafion® d'épaisseur comprise entre 5 et 10 nm en 3D dans ces électrodes en couplant des moyens d'investigation avancés associés à de la modélisation multi-échelle [6] (voir figure 1).

Ces résultats ont permis de mettre en évidence des corrélations entre la structure du film de Nafion® dans les électrodes et leurs performances électrochimiques. La quantité de Nafion® dans l'électrode doit être parfaitement contrôlée pour obtenir des performances élevées ; en effet, cette dernière doit permettre le recouvrement des particules de carbone pour assurer un flux de proton satisfaisant au point de contact entre le carbone, le platine et l'ionomère, le Nafion® – appelé TPB (« triple phase boundary », figure 1a) –, siège de la réaction électrochimique.

La compréhension des mécanismes de vieillissement des assemblages « membrane-électrode » pour les PEMFC est importante pour assurer une durabilité des performances électrochimiques. Plusieurs projets ANR et européens ont travaillé activement sur ces aspects et ont démontré qu'en plus des dégradations d'ordre structurel liées à la taille nanométrique du catalyseur, une modification chimique de ce dernier est également observée.

Développement de nouvelles membranes à conduction protonique

Les membranes plus performantes et plus durables dans le temps à haute température et faible humidité sont toujours d'actualité. Parmi les différentes approches envisagées, on peut citer la recherche de nouveaux matériaux polymères – polybenzimidazoles (PBI) sulfonés, poly(arylène éther) sulfonés (SPEEK), polyimides sulfonés (SPI)...[7] –, la modification du matériau existant, le Nafion®, par addition de charges ou de liquide ionique, et le développement de matériaux hybrides [8] où le comportement du Nafion® est reproduit par le mélange de deux matériaux ayant des propriétés différentes. Plus récemment, les membranes polymères à base de liquides ioniques (LI) sont apparues. Elles présentent une forte

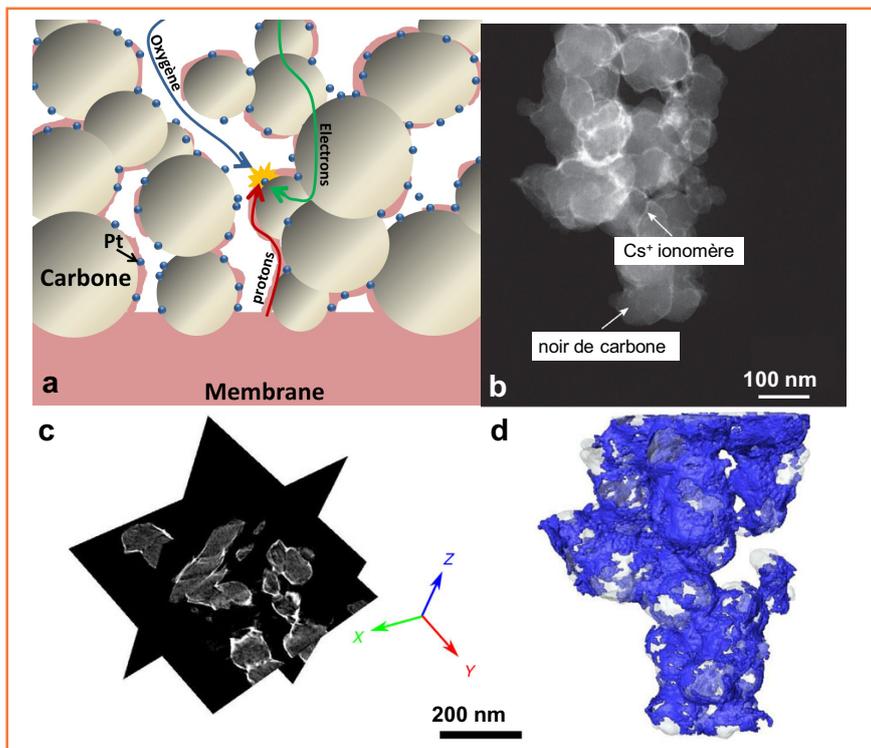


Figure 1 - En trois dimensions et à une échelle nanométrique, la structure accueillant les réactions électrochimiques, à l'intérieur des électrodes d'une pile à combustible.

La technique utilisée, qui repose sur un mode opératoire inédit du microscope électronique en transmission, ouvre de nouvelles voies de développement de ces piles. (a) le TPB (« triple phase boundary »), (b) imagerie en 2D et (c) et (d) microscopie électronique par tomographie de la couche de Nafion® déposée sur noir de carbone (CB) dans les électrodes de PEMFC. D'après [6].

conductivité ionique et une bonne stabilité à haute température dans des conditions anhydres [9]. Leurs performances sont étroitement liées à la structure des polymères et du LI, aux interactions polymère/LI, ainsi qu'à la quantité de LI dans la membrane. Ces performances ont été mesurées et les valeurs obtenues sont sensiblement supérieures aux membranes à base de PBI (polybenzimidazole). Malgré tous ces efforts, le Nafion® reste le matériau le plus performant et durable. Des recherches restent encore à mener pour mettre en évidence les relations structure-propriétés et fabriquer des dispositifs encore plus innovants.

Développement de composants de cœurs de cellules céramiques pour les piles à combustible ou les électrolyseurs « haute température »

Les recherches menées dans le domaine des PAC haute température portent sur la conception de nouveaux matériaux, mais aussi sur l'optimisation de l'empilement complet. Récemment, des cellules de PAC à oxydes solides de 100 x 100 mm² de surface fonctionnant à 700 °C ont été fabriquées à partir de matériaux issus de brevets conjoints CNRS-EDF. Cet assemblage est constitué de matériaux innovants (BaLn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85} (BIT₀₇)) comme électrolyte et de nickelates de terres rares (Ln₂NiO_{4+δ} (LnN avec Ln = La, Nd, Pr)) comme électrodes à air. Les performances sur ces cellules (BIT₀₇/NiO|BIT07|GDC|PrN) sont de 200 mW·cm⁻² à 700 °C et ce pendant 500 heures [10]. Les PAC à oxyde solide peuvent fonctionner avec du charbon gazéifié, ce qui pourrait diminuer les émissions de CO₂ de 50 %. Néanmoins, dans ces conditions d'utilisation, un dépôt de carbone se produit à l'anode (composition de l'anode : Ni-YSZ (zircone stabilisé à l'yttrium, « yttria stabilized zirconia »)) dû à la réaction de déshydrogénation des hydrocarbonés et à la formation importante de CO à des températures inférieures à 850 °C. Récemment, des chercheurs du Georgia Institute of Technology ont proposé de nanostructurer les anodes existantes pour éviter la formation de carbone

à basse température [11]. L'architecture de l'anode est décrite comme un assemblage de nanoparticules de BaO à la surface de particules de Ni. Cette nanostructuration originale permet l'adsorption de l'eau, qui joue un rôle clé dans l'élimination du carbone. Cette approche a pour avantage de conserver les matériaux qui ont démontré des performances intéressantes.

Conclusion

Le développement de la filière hydrogène dépend très fortement des maillons de base que sont les électrolyseurs pour la production d'hydrogène « décarboné » et les piles à combustible, les dispositifs de conversion de l'énergie. Tant que les électrolyseurs n'ont pas atteint la maturité économique, les piles à combustible resteront alimentées avec de l'hydrogène produit par le « reformage » du méthane, avec les émissions de CO₂ associées et une durée de vie non prévisible. Depuis 2010, le CEA travaille sur la conception d'un électrolyseur haute température. Aujourd'hui, un stack d'électrolyseur de l'eau fonctionnant à 800 °C pendant 1 200 h avec une densité de courant de 0,5 A/cm² et un taux de dégradation de seulement 2 à 3 % pour 1 000 h a été conçu. Les efforts doivent être poursuivis pour rendre cette technologique compatible économiquement avec les énergies fossiles.

Les auteurs remercient Gérard Gébel et Thierry Priem du CEA-Grenoble pour leur aide dans la rédaction de cet article.

Références

- [1] Fouletier J., Piles à combustible, *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 138.
- [2] Nouvelles technologies de l'énergie, *Clefs CEA*, hiver 2000-2001, n° 44.
- [3] www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/201-08-06na-fs-hydrogene-hd.pdf
- [4] <http://de.total.com/en-us/total-germany/better-energy-projects-germany/just-arrived-berlin-airport-brandenburg-green-energy-de>
- [5] www.gdr-hyspac.cnrs.fr
- [6] Lopez-Haro M. et al., Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes, *Nat. Commun.*, 2014, 5, p. 5229.
- [7] Jones D.J., Rozière J., Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *J. Memb. Sci.*, 2001, 185, p. 41.
- [8] Laberty-Robert C., Vallé K., Pereira F., Sanchez C., Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p. 961.
- [9] Bideau J.L., Viau L., Vioux A., Ionogels, ionic liquid based hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p. 907.
- [10] Morandi A., Intégration de matériaux oxydes innovants dans une cellule IT-SOFC (« intermediate temperature solid oxide fuel cell»), Thèse EDF-EIFER-Ademe, 2013.
- [11] Yang Y. et al., Promotion of water-mediated carbon removal by nanostructured BaO/Ni interfaces in solid oxide fuel cells, *Nat. Commun.*, 2011, 2, p. 357.



O. Sel

Ozlem Sel

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, CNRS, UPMC Paris 6*.

Christel Laberty-Robert

est professeur au Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, CNRS/Collège de France, UPMC Paris 6**.



C. Laberty-Robert

* Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, UMR 8235 CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

Courriel : ozlem.sel@upmc.fr

** Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, UMR 7574 CNRS/Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Bât. C-D, 11 place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris.
Courriel : christel.laberty@upmc.fr