

Les piles à combustible à haute température SOFC

Les SOFC sont une technologie jugée prometteuse pour leur rendement global et leur aptitude à fonctionner avec divers combustibles. Des recherches sont menées pour définir et mettre au point de nouveaux types d'électrolytes céramiques et des matériaux spécifiques d'anode et de cathode pour abaisser la température de fonctionnement et permettre un reformage interne du combustible. Ces études s'accompagnent du développement et de l'optimisation des procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux, avec pour objectif la réduction des coûts de fabrication.

Les enjeux et les axes de recherche

Si la technologie SOFC présente de forts atouts, elle nécessite beaucoup de recherches et développements. Le CEA, de par ses compétences, en particulier dans le domaine des matériaux, des procédés, de l'électrochimie et de la modélisation, est bien positionné pour amener cette technologie à un niveau de performances et de coût acceptable.

Les piles à combustible de la famille des SOFC fonctionnent selon le principe suivant. L'air est acheminé à la **cathode** où l'oxygène est dissocié pour donner des **anions** O^{2-} . Ceux-ci migrent à travers la structure cristalline de l'**électrolyte** pour venir oxyder les atomes d'**hydrogène** qui sont amenés à l'**anode** par le **combustible**. Cette réaction libère des **électrons** et de l'eau (figure 1). La spécificité des SOFC réside dans

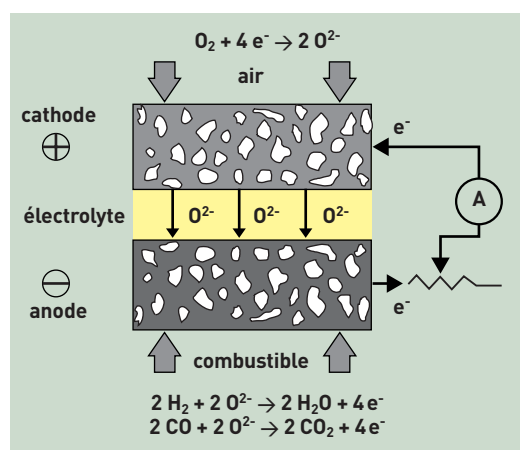


Figure 1.
Principe de base illustrant de manière simplifiée les mécanismes électrochimiques mis en œuvre dans une SOFC.

leur haute température de fonctionnement, située dans une gamme de 700 à 950 °C, nécessaire à l'établissement d'une **conductivité ionique** suffisante de l'électrolyte **céramique**.

Les avantages des piles SOFC

Une pile à combustible étant un convertisseur direct d'énergie chimique en énergie électrique, selon la théorie, des **rendements électriques** proches de 70 %



A. Gomin/CEA

Montage d'une pile SOFC dans un banc de test permettant de déterminer les caractéristiques en tension et en courant de mono-cellules et d'empilements de cellules.

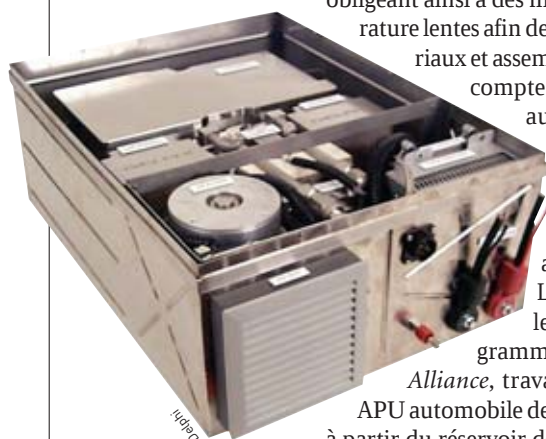
doivent être obtenus. Actuellement, les turbines à gaz atteignent un rendement électrique de 36 %, contre 51 % (Mitsubishi Materials Corporation et Kansai) à 54 % (Kyocera) annoncés par les sociétés les plus en avance dans le domaine de la recherche sur les SOFC. La température élevée de fonctionnement permet de disposer de vapeur d'eau à haute température



valorisable, soit en **cogénération**, soit en couplage avec une turbine à gaz. Dans ce dernier cas, Rolls-Royce et Siemens Westinghouse font état de rendements électriques globaux proches de 70 %. Un dernier avantage réside en la possibilité, à partir de 800 °C, de **reformer** directement au sein de l'anode, en présence d'eau, un **hydrocarbure**. Cette opération peut se faire sans le nécessaire recours à des **catalyseurs** à base de **métaux nobles**. La gamme de **puissance électrique** accessible aux SOFC est très vaste, puisqu'elle s'étend du **kW** (Sulzer Hexis) à plusieurs centaines de kW (Siemens Westinghouse, Rolls-Royce).

Des applications intéressantes

Le principal secteur d'application de ce type de pile à combustible est la fourniture **stationnaire** d'énergie (électrique et thermique). La raison majeure de cette orientation est liée à la technologie, qui met en œuvre des assemblages entre métaux et céramiques, obligeant ainsi à des montées et descentes en température lentes afin de préserver l'intégrité des matériaux et assemblages. Néanmoins, les SOFC, compte tenu de leur faible sensibilité aux poisons, sont utilisables avec différents hydrocarbures comme combustibles, leur offrant des potentialités intéressantes dans le domaine des auxiliaires de puissance **APU**. La société Delphi, soutenue par le **DOE** dans le cadre du programme *Solid state Energy Conversion Alliance*, travaille au développement d'un APU automobile de 5 kW électrique fonctionnant à partir du réservoir de **carburant** conventionnel.



Prototype d'un APU développé par Delphi.

Malgré tout, les programmes de démonstration demeurent peu nombreux. Sulzer Hexis annonce une présence de 400 unités pour son système HXS 1000 Première. Il s'agit d'une unité d'une puissance électrique maximale de 1 kW, associée à un brûleur à gaz de 12 à 22 kW thermique selon la configuration retenue. Cette unité est destinée à être mise à disposition des particuliers par l'intermédiaire de fournisseurs d'énergie (marchés allemand et suisse essentiellement). Siemens Westinghouse a annoncé en février 2002 la réalisation d'une centrale d'énergie d'une puissance électrique de 225 kW fournissant également 160 kW thermique. Ce système est destiné à la ville de Hanovre en Allemagne et sera mis en service prochainement.



Système HXS 1000 Première de Sulzer Hexis.

Des enjeux majeurs

Les enjeux sont encore importants pour les SOFC, en termes de diminution des coûts, dont l'objectif est situé entre 1 000 et 1 500 €/kW (Rolls-Royce annonce aujourd'hui 1 930 €/kW), d'augmentation de la durée de vie, avec pour valeur cible cinq ans minimum en supportant plusieurs cycles arrêt-démarrage, de fiabilisation des systèmes et de réussite du passage de l'échelle du laboratoire au prototype de forte puissance. Les meilleurs résultats acquis en laboratoire sur mono-cellule sous hydrogène dépassent les 1 W/cm². Toutefois, les meilleures performances obtenues sur des empilements de plusieurs cellules atteignent seulement de 0,3 à 0,5 W/cm².

Travailler sur des ruptures technologiques

Les objectifs du CEA sont d'apporter des solutions à ces enjeux majeurs. Pour ce faire, ses actions portent sur la mise au point d'architectures innovantes (4 brevets en cours de dépôt) ainsi que sur le développement (**formulation** et mise en forme) de matériaux permettant de fonctionner avec divers combustibles

Le projet Gecopac

Le projet Gecopac (Génération d'énergie combinée par pile à combustible), qui associe la Région Centre, le CEA, l'académie d'Orléans-Tours et les partenaires industriels Dalkia et Snecma Moteurs, consiste à mettre au point le premier système français complet prototype de **cogénération**, intégrant une pile à combustible SOFC. Celle-ci sera conçue, développée et réalisée par le CEA. D'une puissance de 5 kW, ce système sera alimenté par le réseau de **gaz naturel** et sera couplé au réseau électrique du lieu d'implantation, un lycée choisi par le rectorat. Le projet Gecopac comprendra un cœur de pile, une unité de traitement du **combustible**, développée par la société N-Ghy, une unité de conversion de puissance et contrôle commande, développée par la société Ainelec, ainsi que les modules nécessaires à la gestion thermique interne et externe du système. Les partenaires du projet réaliseront dans un premier temps une maquette de 1 kW qui comportera les mêmes sous-systèmes que le futur prototype. Un premier bilan sera fait après 6 mois de tests afin de décider du lancement de la fabrication et de la mise en place du prototype de 5 kW.

Objet de recherche et développement, le projet Gecopac apportera support technique et financier, notamment sur le cœur de pile pour le CEA. Il offrira également la possibilité d'avoir un premier retour d'expérience sur un système complet de cogénération intéressant Dalkia, en tant qu'utilisateur, et Snecma Moteurs, comme potentiel ensemble. De plus, l'intégration dès le début du projet d'un partenariat avec le rectorat d'Orléans-Tours permettra de développer les filières pédagogiques nécessaires à la formation des professionnels qui participeront à l'intégration de ces systèmes dans le paysage énergétique futur.

Le marché de la cogénération, estimé en France à environ 10 000 MW dans les années à venir va probablement s'ouvrir à partir de 2005, en raison de l'application de directives européennes sur la cogénération (voir l'encadré *La cogénération par pile à combustible*, p. 67). La pile à combustible serait très concurrentielle sur le marché résidentiel de la cogénération [1 à 100 kW], par rapport aux autres technologies de cogénération (microturbines à gaz par exemple). Le prototype de 5 kW constituera une excellente expérience sur la future "brique de base" de ces futurs systèmes modulaires.

Le projet Gecopac est essentiel pour la mise à niveau d'une activité SOFC en France. Il doit permettre de maîtriser les technologies clés des systèmes SOFC. Il favorisera la création d'un centre de compétences et d'excellence ouvert au Ripault et destiné à s'intégrer dans une plate-forme européenne de premier plan.

(**biomasse, gaz naturel**) et à une température réduite de 700 à 800 °C.

Les recherches menées en France, et notamment par le CEA en association avec des laboratoires du **CNRS** et universitaires, concernent l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC en développant de nouveaux matériaux céramiques pour les électrolytes. Les techniques et procédés de mise en forme (**projection plasma**, coulage en bande, **sérialisation**) font également l'objet de travaux afin d'optimiser les coûts de fabrication en réduisant le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention d'un produit fini. Afin de mieux étudier le vieillissement des cellules, occasionnant une perte régulière de performances, un banc de test a été réalisé au CEA/Grenoble. Il permet de suivre et d'analyser le comportement de cellules SOFC, unitaires ou sur de petits empilements, en fonction de la nature et de l'origine du combustible introduit au niveau de l'anode. Ces travaux sont conduits dans le cadre de programmes nationaux ou européens multipartenaires.

À la démarche de développement sont associés des travaux amont, qui s'étendent de la **modélisation** fine à l'échelle des processus électrochimiques à l'anode, effectuée en collaboration avec le LEPMI (Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces, Université Joseph Fourier), jusqu'à la modélisation thermo-mécanique et fluide à l'échelle d'un empilement.

Finalement, des travaux de conception menés par deux bureaux d'études du CEA ont permis de dégager des voies de structuration nouvelle, en prenant comme premiers critères les contraintes de fonctionnement d'un futur générateur. Ces actions trouvent aujourd'hui une concrétisation à travers le projet Gecopac



F. Vigouroux/CEA

Programmation du cycle en température du four où sont mesurées les performances des piles à combustible SOFC.

labellisé par le réseau **PACo** et lancé en janvier 2004, qui a pour objectif de concevoir et fabriquer à l'horizon 2007 le premier cogénérateur SOFC français (encadré). Le système a pour vocation première de suivre et d'étudier le comportement d'un générateur complet, en conditions réelles d'utilisation. Par ailleurs, sa gamme de puissance de quelques kW lui ouvre d'ores et déjà des applications domestiques ou liées à de petites collectivités. L'ambition est qu'il devienne également une tête de pont vers un cogénérateur industrialisable.

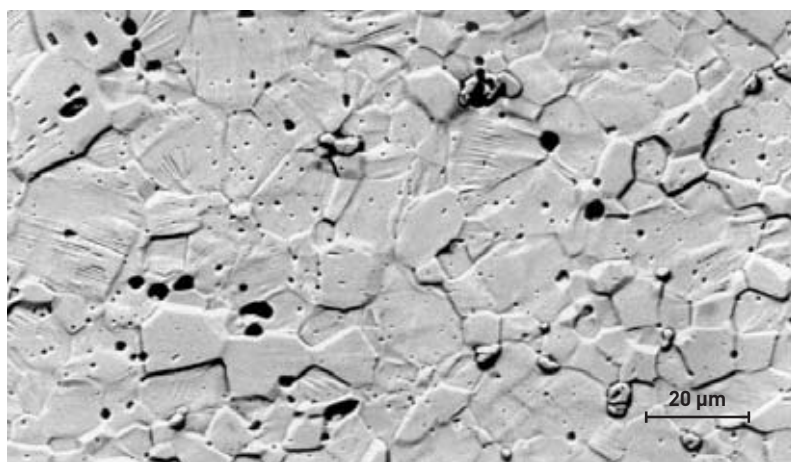
➤ **Franck Blein**

Direction des applications militaires
CEA centre du Ripault

Développer de nouveaux électrolytes céramiques

Le développement de nouveaux matériaux céramiques fonctionnant à des températures intermédiaires et la maîtrise de leur procédé d'élaboration sont parmi les axes de recherche majeurs de la technologie SOFC. Le CEA porte actuellement ses efforts sur la famille des apatites.

Le Département matériaux du CEA/Le Ripault est impliqué dans un projet, labellisé par le réseau **PACo** et cofinancé par l'**Ademe**, dont l'objectif est de concevoir une pile SOFC fonctionnant à plus basse température (700-800 °C). Cette rupture technologique passe par la recherche de nouveaux **électrolytes céramiques** présentant une **conductivité ionique** de l'ordre de 0,05 S/cm sur cette gamme de température. De bonnes propriétés de **conduction** des ions oxyde à basse température ont été observées jusqu'à présent dans plusieurs familles de céramiques (oxyde de cérium Ce et oxyde de bismuth Bi **dopés**, perovskites, oxydes de type Aurivillius Bimevox). Toutefois, ces matériaux



CEA

montrent également des **conductivités électroniques** élevées sous atmosphère **réductrice** et/ou une forte réactivité au contact des matériaux d'**électrode**.

Les apatites, des céramiques de structure ouverte

Le CEA s'est donc intéressé à des oxydes de symétrie hexagonale, comportant des structures ouvertes avec canaux susceptibles de favoriser la mobilité des ions

Analyse au microscope électronique à balayage de la microstructure d'une apatite au germanium de composition $\text{La}_{9.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26.4}$. Les apatites au germanium présentent d'excellentes propriétés sur la gamme de température 700-800 °C.

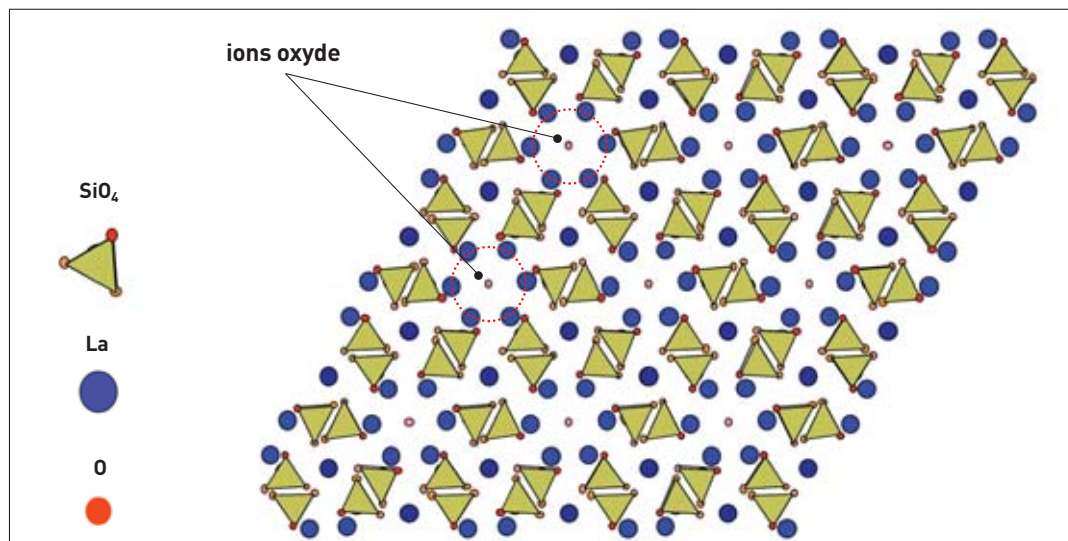


Figure 1.
Représentation
schématique de la maille
d'une apatite silicatée
projetée selon
le plan (001).

oxyde: les oxyapatites silicatées de **terres rares**, de formule générale $\text{Re}_{10}^{3+}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3^{2-}$ où Re = lanthane La, néodyme Nd, gadolinium Gd, erbium Er... Ces matériaux sont constitués d'un empilement quasi compact de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres de Re, mettant en évidence des tunnels contenant les ions oxyde non liés au silicium Si (figure 1).

Les premiers travaux concernant l'étude de différentes terres rares (La, Gd, Er, yttrium Y) sur le site Re ont révélé que la conductivité des oxyapatites silicatées s'élève lorsque le rayon ionique du **cation** terre rare Re croît. Les meilleures propriétés de conduction sont ainsi observées pour La^{3+} . Ce cation, le plus volumineux de la famille des terres rares, augmente la dimension des tunnels mis en évidence précédemment, facilitant ainsi la migration des ions oxyde.

Différentes substitutions sur le site La^{3+} par des cations **bivalents**, comme Ca^{2+} (ion calcium) et Sr^{2+} (ion strontium), ou **trivalents**, tels que Y^{3+} , ont ensuite été examinées pour améliorer les propriétés de conduction. Les objectifs principaux de ces substitutions sont d'une part, d'introduire, pour les cations bivalents, des lacunes **anioniques** dans les tunnels de migration des ions oxyde et, d'autre part, de modifier, selon la taille des

cations **dopants**, la dimension de ces tunnels. La substitution totale du silicium par du germanium Ge a également été étudiée. La dilatation de la **maille** hexagonale résultant du rayon ionique plus grand du germanium [0,54 Å (Ge^{4+})/0,40 Å (Si^{4+})] est susceptible de faciliter la diffusion des ions oxyde.

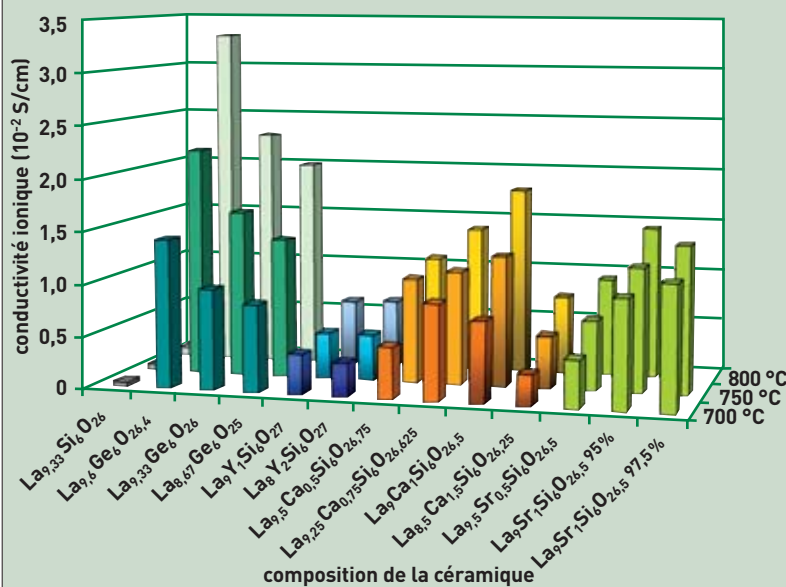
Les apatites au germanium, une excellente conductivité

Les apatites semblent être des électrolytes tout à fait adaptés à une utilisation dans les piles SOFC fonctionnant à 700-800 °C. La maîtrise du procédé d'élaboration conduit à des céramiques denses garantissant une bonne étanchéité aux gaz.

Le dopage améliore la conductivité des apatites silicatées selon l'ordre $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Y}$ (figure 2). C'est donc le plus gros cation bivalent qui permet d'obtenir les meilleures performances, par introduction de lacunes anioniques dans le sous-réseau oxygène et dilatation la plus importante de la maille hexagonale. Les apatites au germanium présentent les meilleures conductivités sur la gamme de température étudiée. La conductivité de ces matériaux est moins affectée par une variation de température que celle de l'électrolyte classique en zircone yttrée. En effet, l'énergie d'activation des mécanismes de conduction des apatites au germanium est inférieure à celle mesurée sur des poudres commerciales de zircone yttrée.

Dans un avenir proche, différents critères seront vérifiés, parmi lesquels l'influence de la microstructure (taille des grains, porosité) de ces céramiques sur les propriétés de conduction, leur stabilité thermochimique en milieu réducteur et leur réactivité vis-à-vis de l'eau produite à l'**anode**. Les recherches porteront également sur la compréhension des mécanismes de conduction dans ces matériaux, pour un choix plus éclairé des électrolytes pour les piles SOFC de future génération, et sur l'étude de leur mise en forme par des techniques de faible coût, en vue de la réalisation prochaine d'une mono-cellule prototype.

Figure 2.
Conductivités ioniques
des matériaux étudiés
dans la gamme de
température 700-800 °C.
Les pourcentages
correspondent à
des densités
(% de densité/densité
théorique). On voit ainsi
que plus la densité est
élevée pour une même
composition, plus la
conductivité augmente.



> **Sophie Beaudet-Savignat**
et **Christelle Barthet**

Direction des applications militaires
CEA centre du Ripault

Les stratégies pour réduire les coûts

La diminution des coûts de fabrication est un point important dans le développement des piles à combustible de type SOFC. L'optimisation des procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux des électrodes et de l'électrolyte ainsi que la mise au point de matériaux spécifiques sont étudiées.

Différentes stratégies peuvent être adoptées pour réduire les coûts de fabrication des piles SOFC, comme l'utilisation de matériaux moins onéreux (grâce par exemple à une diminution de la pureté ou à la préparation des poudres à l'aide de procédés à bas coût), l'emploi de matériaux nouveaux autorisant un fonctionnement à plus basse température, l'optimisation des procédés de mise en forme... L'élaboration par une technique classique telle que la **compression isostatique à froid**, le pistoletage ou la **sérigraphie**, qui sont des procédés utilisés à l'échelle industrielle, suivie d'un **frittage** abonde en ce sens et fait partie des développements en cours au CEA.

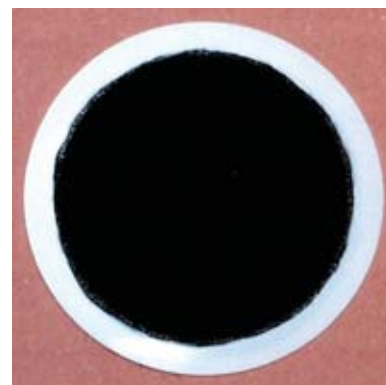
Exploiter les procédés classiques de fabrication

Le pistoletage consiste en la pulvérisation d'une suspension à base de poudre, de solvant et d'ajouts organiques. La sérigraphie est un procédé d'impression mécanique. Une encre visqueuse est préparée à partir d'une poudre de matériau **céramique**, de solvant et d'ajouts organiques. Cette pâte est déposée sur un tamis puis transférée à travers les mailles de l'écran à l'aide d'une raclette. Ces dépôts sont ensuite traités thermiquement sous air ou sous atmosphère contrôlée. Le pistoletage et la sérigraphie permettent ainsi la production de couches épaisses.

À partir des matériaux les plus couramment employés pour la réalisation de piles SOFC (**cermet** en nickel/zircone yttrée pour l'**anode**; zircone yttrée pour l'**électrolyte**; manganite de lanthane **dopé** au strontium pour la **cathode**), des mono-cellules constituées des deux **électrodes** déposées sur un électrolyte support ont été élaborées par ces technologies classiques de mise en forme des céramiques. Dans le cadre d'un projet concernant la conversion directe du **méthane** en **hydrogène** dans la pile, de nouveaux matériaux d'anode sont déposés par pistoletage et par sérigraphie sur des électrolytes support. Une cathode en manganite de lanthane dopé est ensuite déposée et les cellules sont alors testées pour suivre leurs performances électrochimiques.

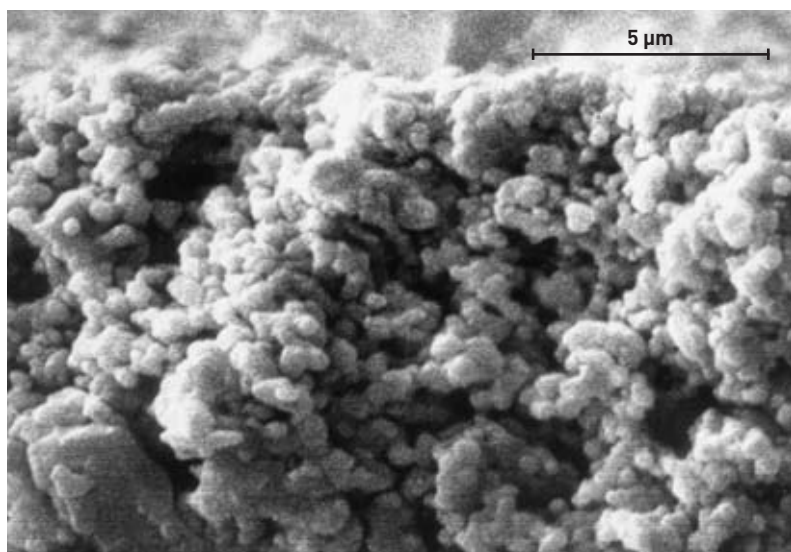
L'anode support, une géométrie favorable

La géométrie électrolyte support contraint les électrolytes à des épaisseurs assez importantes. En revanche, un électrolyte de faible épaisseur peut être déposé sur une anode support. La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte permet d'abaisser la résistance électrique et donc la **chute ohmique** induite (par rapport à un électrolyte épais). Des performances équivalentes à celles de mono-cellules à électrolyte support pourront être obtenues à une température de fonctionnement inférieure. Cette



CEA

À gauche, anode composite en oxyde de nickel/zircone yttrée déposée par pistoletage sur un électrolyte support en zircone yttrée. L'oxyde de nickel sera réduit *in situ*. À droite, cathode en manganite de lanthane dopé au strontium déposée par pistoletage sur un électrolyte support en zircone yttrée.



CEA

Microstructure d'une cathode en manganite de lanthane dopé au strontium.

diminution de la température doit alors autoriser l'emploi de matériaux moins onéreux, notamment pour les interconnecteurs. Ainsi, des mono-cellules à géométrie anode support sont développées au CEA en exploitant les mêmes procédés de mise en œuvre que pour celles à électrolyte support. L'anode est préparée par compression, l'électrolyte et la cathode sont ensuite déposés soit par pistoletage, soit par sérigraphie.

L'utilisation de procédés de fabrication classiques et à bas coût ainsi que la réalisation de piles à combustible de géométrie anode support sont deux facteurs pouvant contribuer à une diminution des prix des SOFC.

➤ **Sophie Giraud**

Direction de la recherche technologique
CEA centre de Saclay

La cogénération est la production combinée de chaleur et d'électricité à partir d'un même **combustible**. Elle utilise actuellement trois grandes technologies : turbines à vapeur, moteurs thermiques et turbines à combustion. La cogénération se caractérise par un excellent rendement énergétique car la chaleur formée est récupérée contrairement au cas des centrales thermiques. C'est un système de production d'énergie décentralisée situé au plus près des utilisateurs et qui permet ainsi d'éviter le coût de développement des réseaux électriques et les pertes en ligne. Il faut distinguer les applications industrielles (besoin de vapeur et d'électricité en continu) des applications tertiaires (bâtiments publics et privés, hôpitaux...) et collectives (réseaux de chaleur, immeubles HLM...).

Une directive pour promouvoir la cogénération

En 1997, la **Commission européenne** a publié un objectif de doublement de la part de la cogénération dans la production d'électricité en Europe, entre 1994 et 2010 (de 9 à 18%). L'argument principal est que la cogénération permet d'éviter la formation de 500 kg de **CO₂** par **MWh** par rapport à une production centralisée d'électricité et de chaleur.

Un décollage de la cogénération en France a été observé à partir de 1995 avec une puissance installée fin 1998 de 5323 **MW** pour un total de 948 installations⁽¹⁾. Toutefois, sa part dans la production d'électricité reste mineure (environ 2,5%), surtout en comparaison d'autres pays comme le Danemark ou les Pays-Bas. En outre, la cogénération s'est fortement développée dans la gamme des puissances supérieures à 1 **MWe** pour des applications industrielles et de réseaux de chaleur, mais très peu pour des applications tertiaires et collectives et dans la gamme des puissances inférieures à 1 **MWe**. Ceci est dû en particulier aux coûts de raccordement et aux coûts élevés des technologies au regard des puissances installées. Néanmoins, il existe un marché potentiel très important dans la gamme des puissances inférieures à 1 **MWe**. Une directive européenne pour la promotion de la cogénération a été publiée le 11 février 2004. Elle définit le seuil d'entrée dans la catégorie de cogénération à un rendement global de l'ordre de 75 à 80 % et le seuil d'entrée dans la catégorie "à haut rendement" à des économies d'**énergie primaire** supérieures à 10 % par rapport à une production séparée. Cette directive prend en compte les nouvelles technologies de cogénération que sont les moteurs Stirling⁽²⁾, les microturbines, les cycles de Rankine⁽³⁾ et les piles à combustible.

La pile à combustible : des atouts certains

La pile à combustible peut se placer comme un procédé de cogénération dont le rendement global et les coûts d'exploitation laissent espérer un gain important en comparaison des technologies classiques.

Les *technologies de piles à combustible haute température* présentent des rendements électriques élevés et des niveaux de température autorisant une valorisation aisée de la chaleur sous toutes ses formes (vapeur, eau chaude surchauffée, réseau de chaleur, eau chaude sanitaire et froid). Elles permettent également d'envisager une diversification énergétique par l'emploi de combustibles liquides, tels l'**éthanol** et les **biocombustibles**, ou gazeux, comme le **biogaz**, même si à court terme le **gaz naturel** et donc l'utilisation d'un **reformage** interne (production d'**hydrogène** à partir d'un combustible carboné) semblent indispensables. Néanmoins, dans le cas de la cogénération, la diminution de rendement induit par la mise en œuvre d'un reformeur peut être compensée, au moins partiellement, par la valorisation de la chaleur du système.



Bruno Clergue - photothèque Dalkia

Installation de cogénération à Freyming-Merlebach (Moselle) permettant d'alimenter le réseau de chaleur.

Les *technologies de piles à combustible basse température* peuvent être utilisées comme moyen de cogénération avec une valorisation basse température de la chaleur (eau chaude sanitaire et chauffage basse température pour le collectif et le tertiaire, par exemple). Par ailleurs, les développements pour les applications mobiles de membranes fonctionnant au-delà de 100 °C permettent d'envisager une généralisation pour le chauffage des bâtiments.

Il est nécessaire de démontrer sur le terrain les atouts des technologies de piles à combustible. Dalkia France et son centre de recherche (CReeD, Centre de recherches pour l'environnement, l'énergie et le déchet) se sont ainsi engagés dans un vaste programme de démonstration orienté autour des technologies basse et haute température. Leurs objectifs sont de valider les performances, de définir les conditions et contraintes d'exploitation et de maintenance sur des sites réels (voir l'encadré *Le projet Gecopac*, p. 88).

(1) Source DGEMP, Direction générale de l'énergie et des matières premières du ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie.

(2) Moteur Stirling : moteur à combustion externe dont le fluide de travail fonctionne sous circuit fermé (son chauffage et son refroidissement sont réalisés par une source froide et une source chaude externe).

(3) Cycle de Rankine : cycle de production de vapeur "via chaudière, turbine, condenseur et pompe" faisant appel à un fluide organique comme fluide caloporteur.