

LES PILES HAUTE TEMPÉRATURE SOFC

État de l'art et perspectives

Au sein de la grande famille des piles à combustible, la technologie à oxyde solide SOFC (Solide Oxide Fuel Cell) semble recueillir une certaine unanimité quant à ses potentialités techniques et en termes d'applications. C'est, avec la technologie PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), une des deux filières de développement retenues par le CEA. Cette filière est pourtant l'une des moins avancées techniquement et économiquement. Quels sont donc les avantages qui expliquent un tel paradoxe entre les promesses et l'état d'avancement réel de cette technique ?



Prototype de pile SOFC réalisé au centre de recherches de Jülich en Allemagne.



Sur le marché des applications de génération électrique ou de **cogénération**, la filière des **piles à combustible** SOFC a, jusqu'à présent, capitalisé pour la R&D une somme inférieure d'un facteur 2 à 3 à ses concu-

rentes. La filière PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) déjà au stade commercial, et la filière MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) cumulent en investissement de démonstrateurs et en subventions l'équivalent de plus

d'un milliard d'euro. Par ailleurs, l'énorme investissement de certains constructeurs automobiles dans la technologie PEMFC fait également de cette dernière filière une alternative crédible pour le marché "stationnaire" (tableau). Pourtant la filière SOFC apparaît comme un outsider sérieux.

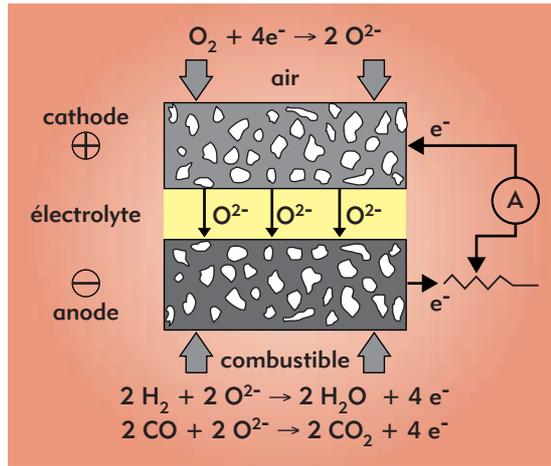
Le principe de fonctionnement des SOFC (figure) est basé sur le mécanisme suivant : l'oxygène est dissocié à la **cathode** en O^{2-} , puis le cation migre à travers l'**électrolyte** conducteur ionique à haute température (autour de 800 °C) et va se combiner à l'**anode** avec l'hydrogène pour former de l'eau et libérer des électrons.

La caractéristique principale des SOFC réside donc dans leur haute température de

filière	état actuel d'avancement	part de marché en 2025 (en %)
PAFC	stade commercial (3000 € /kW)	10
MCFC	développement/prototypes	25
SOFC	R&D (techno plane) développement/prototype (techno tubulaire)	40
PEMFC	R&D	25

Tableau. Répartition du marché des piles à combustible pour les applications stationnaires en 2025 (d'après une étude du cabinet Décision, août 1999).

Figure. Schéma de principe d'une pile SOFC.



fonctionnement (dans une gamme de 700 à 1 000 °C) nécessaire à l'obtention d'une **conductivité ionique** suffisante de l'électrolyte céramique. Cette haute température présente un double avantage. Elle permet d'abord l'utilisation directe d'**hydrocarbures**, en premier lieu de gaz naturel, qui pourront être facilement **reformés** en se passant de **catalyseurs** à base de **métaux nobles**. Elle assure d'autre part la fourniture d'une chaleur élevée facilement exploitable en **cogénération** avec ou sans turbine à gaz : le rendement global augmente ainsi jusqu'à atteindre 80 %, par exemple. Mais elle présente également un inconvénient : la mise en température est longue et complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs.

Pour ces raisons, la technologie SOFC se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et à la cogénération (domaines couvrant des puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MWe). Elle est, de plus, modulaire, c'est-à-dire que les facteurs d'économie d'échelle y sont peu importants, contrairement aux MCFC par exemple. Grâce à son fort rendement et sa capacité potentielle à fonctionner directement avec des hydrocarbures liquides, elle trouvera également un débouché dans la propulsion navale, voire terrestre (trains, camions...).

La mise au point de ce type de pile implique, de par cette haute température de

fonctionnement, la résolution des problèmes thermo-mécaniques de tenue de matériaux assez complexes, ainsi que d'assemblage et d'étanchéité (voir les articles suivants). Comme dans d'autres filières, la durée de vie sur plusieurs dizaines de milliers d'heures sans perte significative de performances est un paramètre important. D'où l'accent mis sur les études des phénomènes de vieillissement des matériaux des SOFC dans des environnements oxydants ou réducteurs afin de s'assurer de la stabilité chimique et physique des matériaux choisis.

Enfin, comme pour toutes les piles à combustible, une forte diminution des coûts est indispensable à la percée des SOFC. Ceci pèse de façon particulièrement importante sur la conception de la pile et sur le choix de procédés de mise en forme de matériaux qui soient adaptés aux objectifs économiques.

Trois types de structures

Trois types de structures de piles SOFC existent : tubulaire, plane et monolithique. La technologie à *géométrie tubulaire* a été développée depuis plus de vingt ans aux États-Unis par le groupe Westinghouse, repris par Siemens pour devenir Siemens-Westinghouse. Depuis 1998, ce groupe investit 200 millions d'€ sur cette technologie afin de la proposer commercialement en 2003

pour des générateurs de 250 kW de puissance à des prix avoisinant les 1 000-1 500 € le kW. Ainsi leader incontesté des SOFC, il s'appête à lancer sur le marché une technologie à des prix compétitifs pour la génération de puissance de type industriel. Un exemple d'application pourrait être l'assemblage de modules de 250 kW pour réaliser, couplés à une turbine à gaz, une usine de 3 MWe dont le rendement global atteindrait 70-75 %. Plusieurs prototypes ont été testés sur une longue durée. Le plus récent, un démonstrateur de 105 kW installé à Nuon (Pays-Bas), a fourni un rendement global de 76 % et fonctionné sans incident pendant 4 000 heures.

Les Japonais, soutenus par le NEDO (*New Energy Development Organization*), développent également cette technologie en mettant l'accent sur la diminution des coûts par le choix de matériaux appropriés (la qualité de la recherche japonaise sur les céramiques est connue) en visant la gamme de puissance 1-100 MWe.

La technologie à *géométrie plane* se situe plus en amont. Plus compacte par nature que la technologie tubulaire, elle offrira de meilleures performances en terme de puissance spécifique notamment. Mais elle est aussi plus délicate à mettre au point (problèmes d'étanchéité, par exemple). Plusieurs sociétés ont vu le jour ces dernières années, essentiellement des sociétés essaïmées de grands groupes ou de centres de recherche : en Australie, *Ceramic Fuel Cells Limited*, créée dès 1992, prévoit pour 2002 des générateurs de 25 à 100 kW et plus ; aux États-Unis, des sociétés comme ZTek ou Sofco tentent également d'offrir à court terme des solutions attractives, comme des systèmes piles 250 kW couplés à des turbines à gaz. Des programmes de R&D soutenus par le *Department of Energy* (DOE) – 24 millions de dollars sur 3 ans – visent une réduction massive des coûts par un facteur deux. L'objectif ? 500 € le kW ! Des sociétés japonaises (Mitsubishi, MHI) travaillent également sur cette filière, soutenues par de nombreux organismes et universités.

En Europe, l'entreprise Sulzer Hexis annonce la mise en vente, dès 2001, de chaudières à gaz pour maison individuelle délivrant 1 kW électrique et 3 kW thermiques environ. Le système complet devrait être relié au réseau, qui fournira les pointes et absorbera le courant excédentaire en heures creuses. Il sera, dans un premier temps, géré par des compagnies d'électricité qui passeront un contrat de location avec les particuliers dans une région donnée. Le surcoût par rapport à une chaudière traditionnelle devrait être pour la pile proprement dite compris à terme entre 700 et 1 000 €. La durée de vie de la pile serait alors de 5 ans minimum (40 000 h). Sulzer Hexis a développé ce concept depuis



Unité de cogénération de 100 kW comprenant un module SOFC installée par Siemens Westinghouse à Werstervoort près d'Arnhem (Pays-Bas).

Siemens-Westinghouse

neuf ans dans le cadre d'un programme de 30 millions d'€, financé à 75 % par le groupe et à 25 % par des aides du gouvernement suisse. Près d'une dizaine d'installations expérimentales de par le monde sont en test longue durée depuis trois ans. Il est à noter qu'aux Pays-Bas une société essaimée d'ECN (Energionderzoek Centrum Nederland), In Dec, propose à la vente des éléments céramiques de SOFC et qu'en Grande-Bretagne Rolls-Royce étudie un concept dit *Integrated Planar SOFC*, constitué de modules membranes-electrode multicellulaires, avec des techniques de dépôts en phase vapeur ou par impression. Le principal objectif de ce concept, en phase de développement, serait d'atteindre des coûts inférieurs à 300 euro par kW.

La technologie **monolithique**, enfin, permettrait une plus grande compacité et des densités de courant élevées. Peu d'informations sont disponibles sur l'état d'avancement de ce concept développé par le groupe américain Honeywell (Allied Signal), sinon que la structure, ondulée, est formée de couches minces des composants.

Le nombre et l'implication des acteurs de R&D sur ce sujet sont un peu moins importants, en Europe qu'aux États-Unis. Les principales équipes européennes sont le centre d'ECN (Pays-Bas), le DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Allemagne), l'université de Keele (Royaume-Uni) et le centre de Jülich (Allemagne). Des industriels manifestent un intérêt certain pour l'utilisation des SOFC. Ce sont principalement les compagnies de gaz (GDF, British Gas), d'électricité (EDF), des industriels comme Alstom, BMW et Renault pour un générateur auxiliaire d'énergie électrique, des constructeurs de chaudières (Vaillant en Allemagne) ou des fabricants de groupes électrogènes (Houvenaghel-Hennequin en France).



Le Square des photographes/CEA

Electrolyte solide en titane, avant et après frittage, développé par le Centre d'élaboration et mise en forme des matériaux du CEA.



Que peut faire la France ?

Outre l'intérêt manifesté par des industriels dont certains déjà mentionnés (EDF, GDF, Alstom, Rhodia...), la situation française se caractérise par des travaux de R&D de qualité sur des aspects bien précis de tel ou tel phénomène physique (la catalyse, le matériau céramique), sans qu'il y ait eu de réalisation de pile. Peuvent entre autres être cités les travaux du Lepmi (Laboratoire d'électrochimie et physico-chimie des matériaux et interfaces) à Grenoble, du LACE (Laboratoire de l'application de la chimie à l'environnement) à Lyon, de l'ICMB (Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux) et du LCMI (Laboratoire de chimie inorganique de Toulouse).

Le retard français peut être en partie expliqué par l'absence de marché du fait de la structure très centralisée de la production française d'électricité. La situation évolue néanmoins avec l'ouverture très progressive du marché de l'électricité et la tendance générale à promouvoir une production plus décentralisée. Le coût de transport et de distribution de l'électricité, les coûts de maintenance du réseau dans les sites peu peuplés et vulnérables aux conditions cli-

matiques (voir les tempêtes de décembre 1999 en France) militent également en ce sens.

Des ruptures technologiques en vue

Le CEA a commencé à s'impliquer dans cette filière en 1999. Il possède en effet les compétences utiles au développement des SOFC en complément de celles de ses partenaires universitaires : mise au point et caractérisation de nouveaux matériaux, modélisation **thermo-hydraulique**, électrochimie, capacité à réaliser des tests de cellules, bancs de tests de piles. Il maîtrise également les principaux procédés de mise en forme de céramiques par coulée en bande, frittage, projection plasma. L'action du CEA vise à la fois une mise à niveau par rapport à l'état de développement au niveau européen et la recherche des sauts technologiques nécessaires à la réduction des coûts. Elle porte ainsi sur la recherche d'un électrolyte fonctionnant à relativement "basse" température (600 à 700 °C), ouvrant la porte à des plaques bipolaires en acier inoxydable et des structurations moins contraignantes, sur l'intégration du "reformage interne progressif" visant à optimiser le fonctionnement d'une pile directement alimentée par du **méthane** à l'anode (sans reformage préalable). La réalisation d'un prototype à l'horizon 2003 sera la première en France d'une pile SOFC.

Une filière porteuse

La France possède un retard certain dans la technologie SOFC. Mais elle dispose de compétences nombreuses et variées, tant au niveau universitaire que des organismes de R&D, qui devraient lui permettre d'imaginer des solutions novatrices par rapport à l'état de l'art et de provoquer des ruptures technologiques. Elle pourra ainsi s'intégrer aisément au sein d'une communauté européenne dynamique et participer à l'émergence d'une filière porteuse.

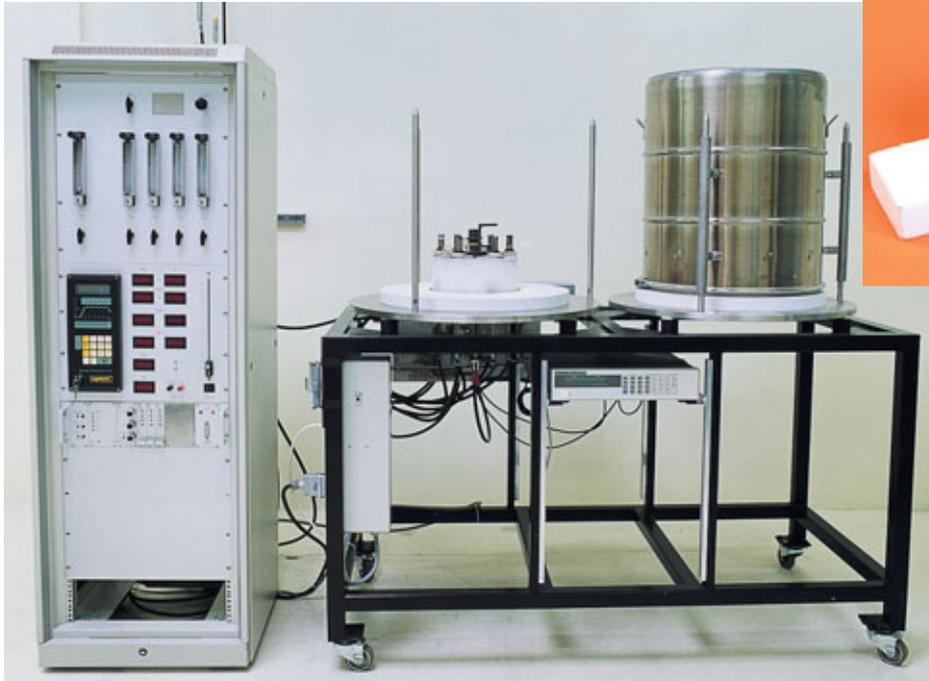
Paul Lucchese et Arnaud Varoquaux
 Direction des applications militaires
 CEA/DAM-Ile-de-France
 et CEA/Le Ripault



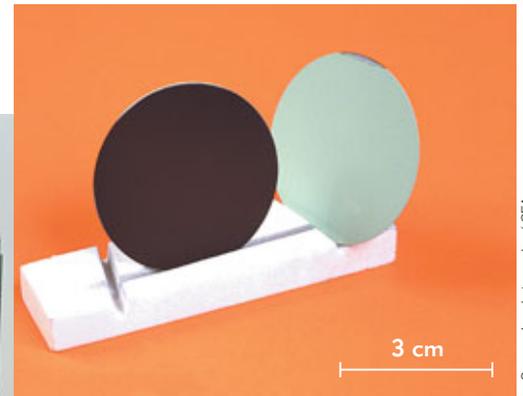
Sulzer Hexis

Installation Sulzer Hexis en cours de test opérationnel. Comportant une chaudière à gaz et une pile SOFC à géométrie plane, elle délivre 1 kW électrique et 3 kW thermiques.

Lever les verrous des piles SOFC



Banc de mesure de cellules SOFC. L'armoire permet le contrôle du débit d'alimentation du four en gaz et de sa température. La cellule est introduite dans le four en forme de cloche. Sa tension est mesurée en fonction de la température, de l'intensité de décharge et de l'environnement gazeux.



Développée au CEA, une cellule complète attend d'être intégrée dans une pile SOFC.



Les contraintes propres aux **piles à combustible** du type SOFC sont *a priori* autant de verrous au développement de piles opérationnelles économiquement intéressantes. Les chercheurs, notamment ceux du CEA, étudient des solutions dont certaines passent par un abaissement de la température de fonctionnement. Un autre axe de recherche, l'utilisation directe de combustibles variés, en particulier des **hydrocarbures** actuellement

utilisés après une phase de **reformage**, pourrait être décisif.

La température de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) est actuellement comprise entre 900 et 1 000 °C. Une cellule élémentaire, comme le montre le schéma de principe du cœur d'une telle pile (voir figure de l'article précédent) est constituée de deux **électrodes** céramiques poreuses séparées par un **électrolyte** dense et

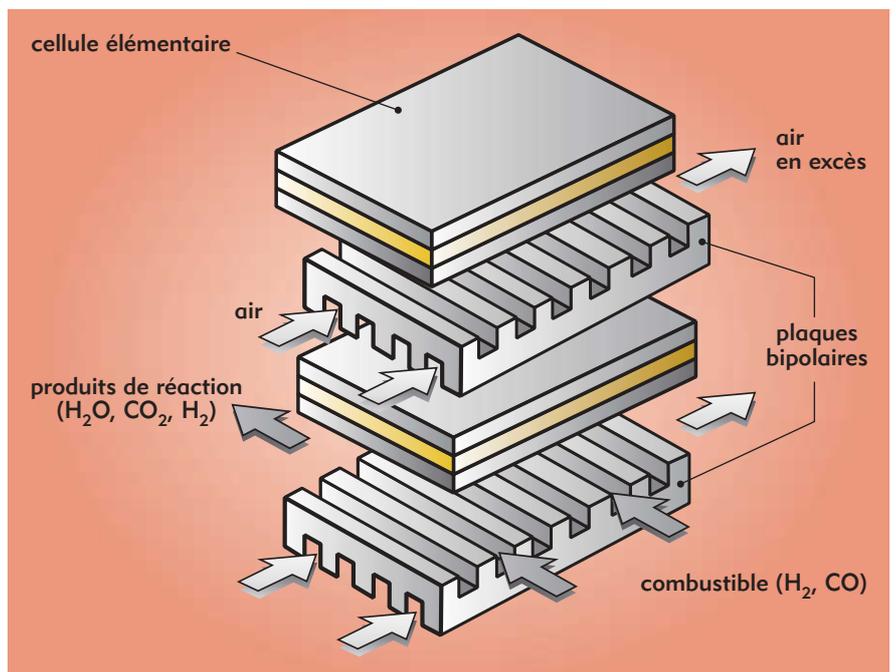


Figure 1. Vue schématique d'une SOFC de configuration plane. Les plaques bipolaires assurent (1) la distribution séparée des gaz et (2) la collection du courant électrique.



G. Houlbreque/TotalFinaElf

Installations de reformage régénératif de la raffinerie de pétrole de Donges. L'opération de reformage devrait se faire dans une usine miniature auprès des piles à combustible à oxyde solide.



conducteur des ions oxygène, la zircon stabilisée par l'oxyde d'yttrium (YSZ). La **conductivité ionique** de YSZ atteint 0,1 S/cm à 1 000 °C. Dans la technologie actuelle, l'**anode** est un *cermet* (pour composite céramique-métal) de nickel et de YSZ. Le manganite de lanthane dopé, de formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, forme un matériau cathodique stable et performant. Au contact de la **cathode**, l'oxygène de l'air est réduit en ions O^{2-} qui diffusent au travers de l'électrolyte en direction de l'anode. La combinaison des ions oxygène avec l'hydrogène aboutit à la formation d'eau à l'anode et à la libération d'électrons (e^-) dans le circuit externe. Ces systèmes délivrent actuellement des **densités de puissance** surfaciques de 0,2 à 1 W/cm².

Des clés pour les verrous technologiques

La chute de la conductivité ionique de l'électrolyte classique YSZ en dessous de 900 °C impose une température de fonctionnement élevée aux SOFC. Celle-ci est très

contraignante en ce qui concerne la structuration de la cellule, formée en quasi-totalité de céramiques. Les ingénieurs s'orientent donc actuellement vers une réduction de la température, entre 600 et 800 °C, qui permettrait l'intégration de plaques bipolaires métalliques moins coûteuses pour réaliser l'interconnexion électrique entre deux cellules (figure 1). Une diminution de la température présenterait aussi l'avantage de réduire les contraintes thermiques et de ralentir le vieillissement des matériaux, qui est un processus thermiquement activé. Le CEA a entrepris le développement de nouveaux électrolytes céramiques possédant, à température réduite, une conductivité des ions oxygène et une stabilité chimique comparables à celles de YSZ. Un autre moyen pour maintenir les performances du système à température réduite est de déposer un film très mince d'électrolyte sur l'une ou l'autre des électrodes. Un premier banc de mesure modulable (température, environnements gazeux, configurations variables) vient d'être mis en place au CEA pour le test de piles SOFC de géométrie variable. Un second est en phase de conception.

Les critères qui permettront le développement de la technologie SOFC, outre la rentabilité économique, sont la **densité de puissance massique** ou **volumique** ainsi que l'adaptation aux types d'utilisation (fonctionnement à courant constant ou variable). Les principaux verrous technologiques se situent dans l'architecture de ces systèmes. Deux types de géométrie sont en cours de développement. Siemens-Westinghouse a opté pour la configuration tubulaire qui résout élégamment le problème d'étanchéité et se caractérise par une plus grande résistance au cyclage thermique (passage d'une phase de chauffage et de fonctionnement à un arrêt complet du système). Par comparaison, la géométrie plane (figure 1), sur laquelle mise le CEA, est favorable à une augmentation de la densité de puissance et permet une minimisation des contraintes lors du montage. Les problèmes à résoudre dans ce second type de structuration ont été identifiés. Sachant que 300 à 600 cellules élémentaires doivent être associées en série pour délivrer une tension utilisable de 200 à 400 V, la récupération des

charges sur les électrodes et les contraintes mécaniques sont cruciales. La connexion électrique entre les cellules élémentaires peut donc considérablement limiter le rendement de la pile en raison de pertes par effet Joule. La gestion de l'air et du combustible dans le cœur de la pile pose par ailleurs le problème de l'étanchéité entre les compartiments gazeux et de la distribution optimale des gaz sur l'ensemble de la surface des électrodes. L'étanchéité des empilements est actuellement réalisée grâce à des joints de verre. Or, ces joints sont fragiles et susceptibles de réagir avec les plaques bipolaires intercalées entre les cellules élémentaires (figure 1). Une avancée technologique serait la substitution par des joints métalliques pour une meilleure tenue à des cyclages thermiques sévères.

Vers l'utilisation directe de combustibles variés

De nombreux combustibles sont envisageables pour alimenter les piles de type SOFC. Ils peuvent être classés en trois catégories : ceux qui font actuellement l'objet du plus grand nombre de travaux (le **gaz naturel** ou l'essence), ceux qui ont servi pour des études de faisabilité (les gaz liquéfiés, le gazole et le gaz d'incinération des déchets ménagers) et enfin ceux qui définissent de nouvelles voies de recherche, tels le **bio-gaz**, les combustibles issus de la **biomasse** comme le **méthanol**, l'**éthanol**, le gaz de synthèse (mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène obtenu par **thermolyse** de la biomasse ou de déchets organiques divers, le **diméthyl éther (DME)**), etc. Actuellement, ces combustibles sont utilisés indirectement après une phase de reformage destinée à produire l'hydrogène effectivement consommé par la pile. Cette étape de transformation a lieu dans un reformeur externe à la pile (figure 2). Cependant, l'utilisation directe de ces combustibles dans la pile même, par reformage interne, permettrait non seulement une amélioration des rendements mais aussi une simplification et une réduction de volume du système. Le reformage interne devient ainsi une pièce maîtresse et un enjeu technologique majeur dans le développement futur de ce type de pile à combustible.

Pourquoi une étape de reformage interne ?

L'utilisation d'un hydrocarbure tel que le gaz naturel dans une pile à combustible conduit à envisager une production d'électricité directement à partir de l'oxydation électrochimique du **méthane** suivant la réaction : $\text{CH}_4 + 4 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$, très attractive puisqu'elle produit 8 électrons. Avec les matériaux d'anode actuels, cette réaction est toutefois très lente et induit de

fortes pertes de rendement de la pile. Tous les prototypes de SOFC fonctionnant au gaz naturel aujourd'hui font donc intervenir une étape supplémentaire de conversion du gaz en hydrogène dite étape de reformage.

Dans le cas des SOFC qui fonctionnent à haute température, cette étape de reformage peut se faire directement au sein de l'anode de la pile à combustible : c'est le reformage interne.

Trois réactions permettent de produire de l'hydrogène à partir du méthane, la réaction d'oxydation partielle (5), la réaction de vaporeformage (1) et la réaction de **craquage** (7) (tableau). La dernière réaction (7) est bien sûr à éviter puisqu'elle produit un dépôt de carbone dans l'anode et l'empoisonne progressivement. Entre 800 et 1 000 °C, la réaction d'oxydation partielle de méthane (5) apparaît délicate à contrôler notamment pour éviter la réaction d'oxydation complète (6), qui ne produit pas d'hydrogène. La réaction de vaporeformage (1) est donc la plus classiquement utilisée industriellement dans les reformeurs externes comme dans les piles à haute température à reformage interne telles que les piles à sels fondus (MCFC, pour *Molten Carbonate Fuel Cell*) ou les prototypes de SOFC. Cette réaction constitue d'ailleurs un avantage spécifique à la SOFC : c'est en effet la seule pile à ce jour capable de consommer le monoxyde de carbone (CO) ainsi produit.

Caractéristiques du reformage interne

À la réaction principale de vaporeformage que l'on souhaite exploiter viennent se superposer des réactions secondaires. Certaines favorisent le fonctionnement de la pile, comme la réaction **exothermique** de gaz à l'eau (2) qui produit de l'hydrogène ou la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (4) qui contribue au rendement électrochimique de la pile. D'autres en revanche nuisent à son fonctionnement, notamment celles qui produisent du carbone et empoisonnent progressivement l'anode (réactions (7) et (8)). Les reformeurs externes comme les compartiments anodiques des piles à reformage interne fonctionnent donc aujourd'hui dans des conditions qui permettent d'éviter ces deux dernières réactions (du point de vue thermodynamique et cinétique), c'est-à-dire en introduisant le gaz avec une forte pression partielle de vapeur d'eau (typiquement $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2 p_{\text{CH}_4}$).

La réaction de vaporeformage étant très **endothermique**, elle n'est activée que pour des températures supérieures à 800 °C et limite donc le domaine des températures de fonctionnement des SOFC. En outre, il est essentiel d'assurer une répartition homogène sur toute la surface de l'anode des sites actifs contribuant à la réaction. En effet, un renfor-

réactions produisant un combustible	réactions d'oxydation électrochimique	réactions produisant du carbone
(1) réaction de vapo-reformage $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ $\Delta H^\circ(800 \text{ }^\circ\text{C}) = +242 \text{ kJ/mol}$	(3) $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (4) $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	(7) réaction de craquage du gaz $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$ $\Delta H^\circ(800 \text{ }^\circ\text{C}) = +92 \text{ kJ/mol}$
(2) réaction de gaz à l'eau $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ(800 \text{ }^\circ\text{C}) = -38,6 \text{ kJ/mol}$	(5) oxydation partielle du gaz $\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2 + 2 \text{e}^-$	(8) réaction de Boudouard $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ $\Delta H^\circ(800 \text{ }^\circ\text{C}) = -189 \text{ kJ/mol}$
	(6) oxydation totale du gaz $\text{CH}_4 + 4 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$	

Tableau. Bilan des différentes réactions intervenant à l'anode d'une pile de type SOFC fonctionnant avec du méthane. ΔH° représente l'enthalpie standard de la réaction, c'est-à-dire l'énergie totale consommée (valeur positive) ou produite (valeur négative) par mole transformée à la pression atmosphérique.

Le ciment local de cette réaction s'accompagnerait d'une chute locale de la température et pourrait favoriser, d'une part le dépôt de carbone et, d'autre part, la fissuration du matériau céramique constitutif de l'anode. Enfin, même pour des températures supérieures à 800 °C, sa cinétique relativement lente rend nécessaire l'emploi de catalyseurs. Le reformage interne impose donc une dispersion du catalyseur de la réaction dans le matériau d'anode.

Des matériaux d'anode spécifiques

Les catalyseurs de vaporeformage sont, par ordre décroissant d'efficacité : Ru > W > Rh > Ir > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag.

Le nickel (Ni) est aujourd'hui le plus employé du fait de son excellent rapport coût/efficacité. De plus, il entre dans la composition du matériau d'anode actuellement

le plus utilisé dans les SOFC : un composite zircone-nickel de la famille des *cermet*. Toutefois, le nickel a tendance à catalyser également les réactions de formation de carbone : il est nécessaire, pour les éviter, de saturer le gaz avec de la vapeur d'eau. Ce mode de fonctionnement nuit au rendement global du système. Des recherches sont donc conduites pour utiliser directement la vapeur produite par la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène pour le vaporeformage interne du gaz et limiter l'apport de vapeur d'eau (figure 3). Le fonctionnement en reformage interne progressif implique un changement du matériau d'anode. Les chromites de lanthane offrent un coefficient d'expansion thermique voisin de celui des autres céramiques de la pile, une bonne **conductivité électronique** et, de plus, limitent la formation du carbone solide. Associées à un catalyseur spécifique de la réaction de vaporeformage, elles

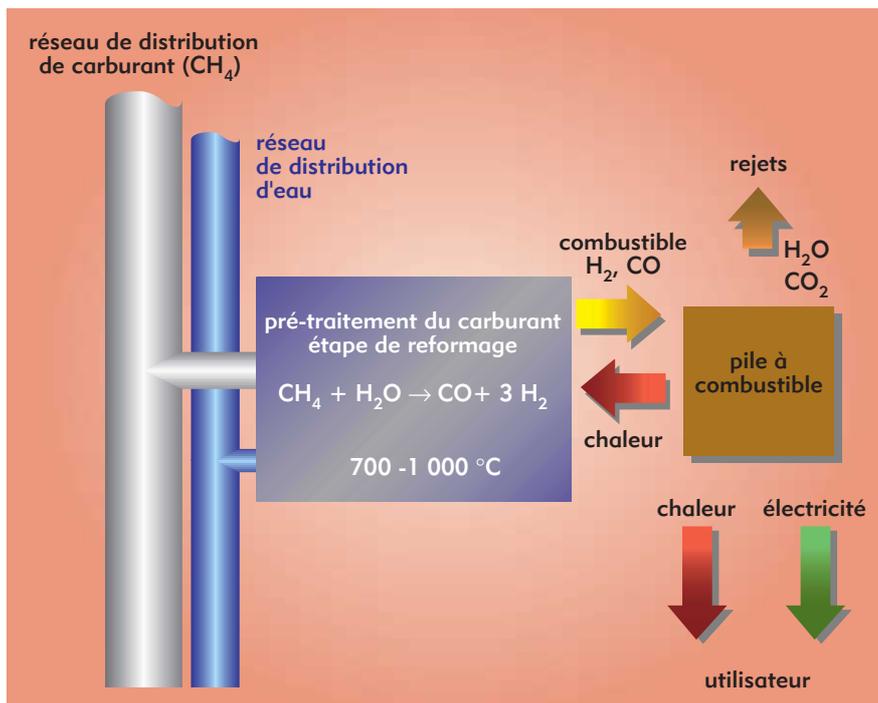


Figure 2. Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible avec reformage externe.

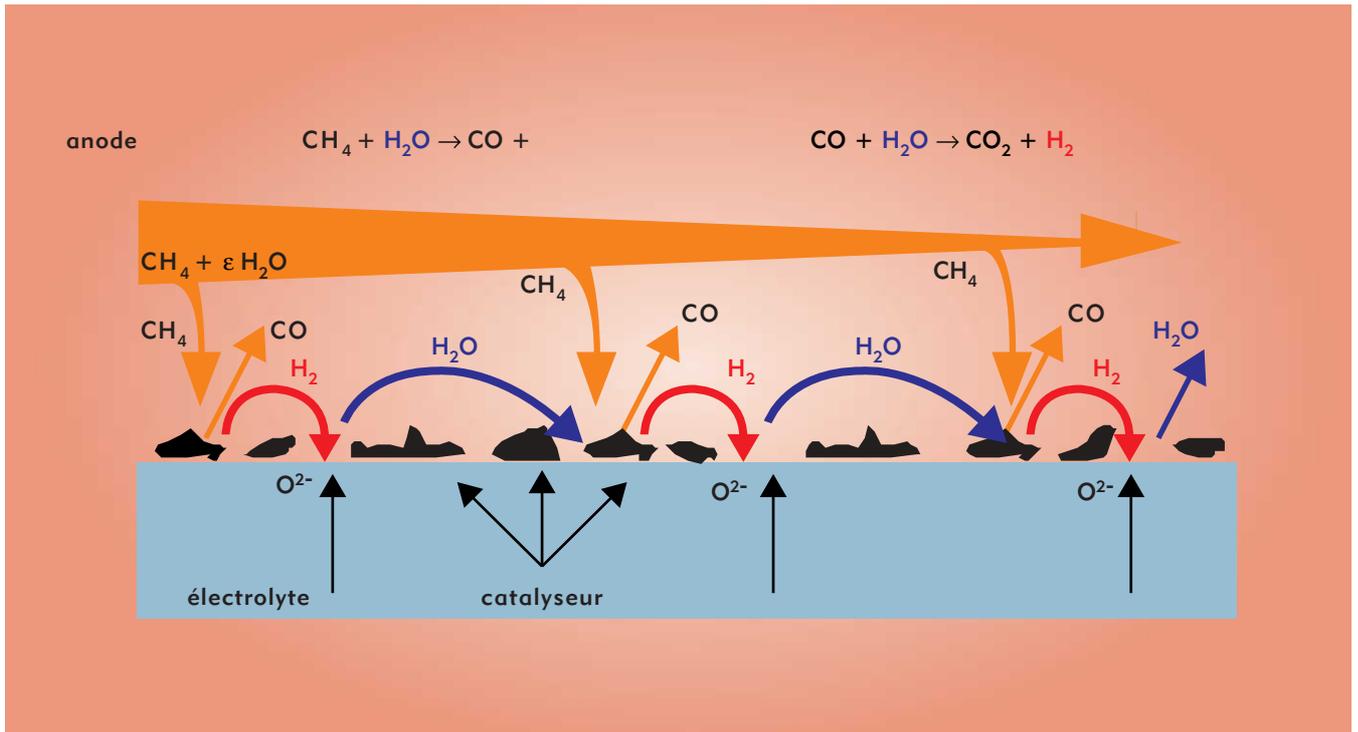


Figure 3. Schéma du processus de reformage interne progressif du méthane (d'après la thèse de doctorat de P. Vernoux, INPG, 1998).



constituent donc un matériau très prometteur sur lequel les acteurs français se positionnent, notamment dans le cadre de projets financés par le réseau PACo (voir encadré p. 44).

En attendant les combustibles du futur

Le ou les combustible(s) du futur (hydrogène, gaz naturel, bio-méthanol, bio-éthanol, gaz de synthèse...) ne sont pas encore connus avec certitude. Mais quel(s) qu'il(s) soi(en)t, la pile à combustible SOFC peut et devra s'y adapter. Tel est le défi technologique à relever dès à présent. Un projet de développement de prototype de SOFC de quelques centaines de watts vient ainsi de voir le jour. Son objectif principal ? Tester

la validité du reformage interne dans des modules de géométrie plane. À la souplesse d'adaptation du reformeur externe (variations possibles d'hydrocarbures pour un même cœur de pile) sera opposée la compacité du reformage interne utilisant des matériaux spécifiques du combustible choisi. Les besoins de l'application ainsi que les coûts de mise en œuvre dicteront les choix finaux.

Christelle Barthet et Franck Blein
Direction des applications militaires
CEA/Le Ripault

Jean Delépine et Florence Lefebvre-Joud
Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

SOFC basse température ou PEMFC haute température ?

Dans les deux principales filières de piles à combustible étudiées au CEA, les SOFC d'une part et les PEMFC de l'autre, il est tentant de sortir des gammes de températures actuelles pour améliorer les performances. Les premières pourraient être plus durables et moins coûteuses à plus basse température, les secondes plus performantes et compétitives en utilisant des conducteurs plus "chauds".

Les conducteurs oxydes solides

La diminution de la température de fonctionnement des SOFC (actuellement de 950 à 1 050 °C) peut permettre d'augmenter leur durée de vie, en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces, et de faire baisser fortement leur prix, par l'emploi de métaux comme interconnecteurs à la place de céramiques coûteuses. Un fonctionnement à des températures de 600 à 800 °C permettrait de conserver les principaux attraits des SOFC, comme la rapidité des réactions électrochimiques, l'utilisation du monoxyde de carbone pour **combustible**, la possibilité de faire du **reformage** direct, et l'absence de **catalyseurs** coûteux.

La température d'une SOFC étant fixée par la **chute ohmique** dans l'**électrolyte**, il faut, pour diminuer la température sans dégrader les performances, obtenir un électrolyte ayant une résistance équivalente, à une température réduite. Deux possibilités existent : d'une part diminuer l'épaisseur de l'électrolyte habituel, et d'autre part utiliser un autre électrolyte, plus conducteur à température réduite. La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 10 micromètres (μm) contre 100 à 200 μm dans les systèmes classiques a été réalisée par différentes techniques (PVD, CVD, plasma). L'empilement est alors généralement supporté par l'anode. Ceci permet un fonctionnement correct à des températures de l'ordre de 850 °C. Une diminution plus importante de l'épaisseur de l'électrolyte se heurte à des difficultés technologiques : l'électrolyte doit être imperméable au gaz, et sa réactivité avec les électrodes n'est pas négligeable. L'électrolyte doit d'autre part présenter une **conductivité ionique** aussi élevée et une **conductivité électrique** aussi faible que possible pour éviter tout court-circuit.

D'autres matériaux d'électrolytes ont été proposés. Des oxydes tels que les gallates de lanthane dopés ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{MgO}_{0,2,85}$) ont été proposés en remplacement de la zircone. Ils offrent une conductivité ionique satisfaisante dès 700 °C. Mais, malgré leurs très bonnes propriétés de **conduction**, ces



Totem de Pierre/CEA

oxydes présentent des difficultés technologiques difficilement surmontables (coût élevé du gallium et manque de stabilité chimique du gallate de lanthane). La cérine dopée ($\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$) possède des conductivités ioniques encore plus fortes à ces températures, mais son instabilité en milieu réducteur et sa **conductivité électronique** trop élevée semblent réductrices pour permettre une utilisation dans une pile à combustible.

Actuellement, d'autres matériaux sont développés, compte tenu de l'intérêt croissant pour les SOFC (oxydes de bismuth dopés, perovskites, apatites, etc.), mais ces travaux, très prometteurs, n'en sont qu'au stade de la recherche.

La diminution de la température pose aussi la question du fonctionnement des **électrodes** à plus faible température. Dans tous les cas, une anode constituée d'un cermet nickel-électrolyte (mélange de nickel et de l'électrolyte céramique) permet un fonctionnement satisfaisant à des températures inférieures à 700 °C. En revanche, cet abaissement induit une contrainte supplémentaire (perte de tension) de catalyse pour la réaction lente de réduction d'oxygène qui est fortement dépendante de la température au

Bancs de tests destinés aux études de matériaux de cœur de pile à combustible au CEA/Grenoble.



niveau de la cathode. Il semble que le passage à une électrode à triple contact (électrode possédant une **conduction** mixte **ionique** et **électronique**) permettrait un fonctionnement satisfaisant à des températures réduites.

Les conducteurs protoniques

Compte tenu des difficultés rencontrées avec les conducteurs d'ions oxydes, les recherches se portent aussi, depuis plusieurs années, sur des conducteurs protoniques. L'ion hydrogène étant plus petit, on peut en effet penser qu'il peut être plus mobile, et diffuser plus rapidement que l'ion oxygène. Des études ont mis en évidence des conceptions protoniques d'un certain nombre d'oxydes (à base de BaCeO_3 , SrZrO_3 et $\text{Ba}_3(\text{CaNb}_2)\text{O}_9$ notamment). Des conductivités de l'ordre de 10^{-1} S/cm ont été mesurées à 600 °C dans des perovskites à base de BaPrO_3 . Cependant, ces céramiques sont fréquemment aussi conduc-

trices électroniques, à température élevée (> 600 °C) et en atmosphère oxydante. Ces céramiques sont essentiellement à prendre en compte pour des applications à des températures comprises entre 400 et 600 °C. D'autres types d'électrolytes sont proposés, pour des températures de fonctionnement équivalentes, par exemple les composites sels-oxydes, ou inférieures, par exemple l'alumine β" (une forme spécifique d'oxyde d'aluminium) substitué hydrogène entre 150 et 300 °C.

Outre les oxydes, des polymères conducteurs protoniques peuvent être envisagés pour une utilisation jusqu'à 350 °C. À l'heure actuelle, les limites hautes en température des

PEMFC sont de l'ordre de 100 °C, du fait de la nécessaire hydratation de ces polymères, et de la stabilité des fonctions acides (sulfonates).

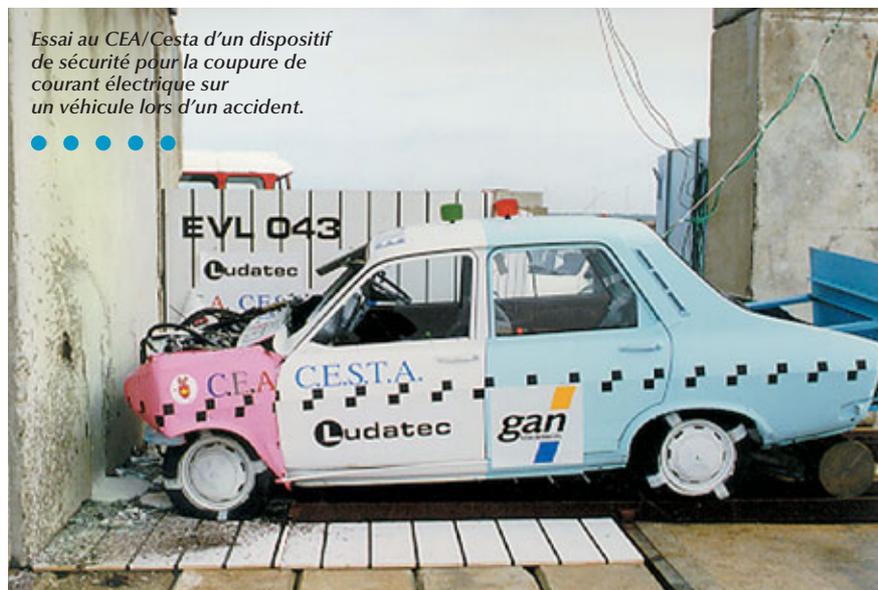
Des recherches sont menées pour augmenter la stabilité des polymères en jouant soit sur la formulation chimique de la matrice et des fonctions acides, soit en utilisant des membranes composites dans lesquelles les différentes fonctionnalités sont distribuées sur différents matériaux. Ces systèmes prospectifs utilisant des conducteurs protoniques couvrent un domaine qui va des SOFC basses températures (700 °C) aux PEMFC hautes températures (150 °C), et peuvent être envisagés dans de nombreuses applications. Cependant,

de nombreux points restent à éclaircir : les rendements de ces piles, et le fonctionnement réel des électrodes, notamment leurs activités catalytiques à températures réduites, les combustibles envisageables, et surtout la stabilité des électrolytes et des interfaces électrodes-électrolytes, pour des temps de fonctionnement importants.

Renaut Mosdale

Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble
et **Jean-Yves Poinso**
Direction des applications militaires
CEA/Le Ripault

Études de sûreté tous azimuts pour la pile à combustible



Essai au CEA/Cesta d'un dispositif de sécurité pour la coupure de courant électrique sur un véhicule lors d'un accident.



CEA

66

Si les promesses de la **pile à combustible** sont incontestables, elles reposent cependant sur deux paris : celui de la compétitivité et bien sûr celui de la sûreté, sûreté d'autant plus mise en avant que le combustible envisagé est l'hydrogène et que les applications de ce type de pile concerneront la plupart des consommateurs que nous sommes, qu'il s'agisse de l'alimentation en électricité des véhicules, des maisons, des ordinateurs ou des téléphones portables... En effet, si l'hydrogène est un combustible propre qui génère beaucoup moins de polluants chimiques qu'un moteur à explosion classique par exemple, c'est aussi un gaz potentiellement dangereux qui peut s'enflammer ou exploser en présence d'air si certaines conditions sont réunies. Deux voies d'utilisation de l'hydrogène sont étudiées : le stockage ou la production sur place à partir d'un autre combustible (**méthanol**...). Divers modes de stockage sont examinés : stockage à très

haute pression (700 bars) de quantités significatives d'hydrogène (conteneurs), stockage en phase liquide à très basse température (21 kelvins), nanotubes ou hydrure, voie sur laquelle le CEA doit réaliser d'ici 2003 une évaluation technico-économique. À chaque application envisagée et à chaque solution de stockage correspondent des risques particuliers qu'il convient d'apprécier et bien sûr de maîtriser (voir le chapitre III).

Bien que plusieurs voies de recherche sur les piles à combustible n'en soient qu'à un stade préliminaire, il est nécessaire de conduire des études de sûreté dès les premières phases de conception, ce que le monde nucléaire maîtrise de longue date. Ces études nécessitent de s'appuyer d'une part sur une réglementation qui doit être précisée par les instances européennes et d'autre part sur une analyse du retour d'expérience sur les systèmes de piles à combustible et autres systèmes induisant les mêmes types

de risque : ce sont les objectifs essentiels du projet Serepac, qui s'inscrit dans le cadre du réseau PACo et auquel participent, à côté du CEA, l'Ineris, l'Inrets, Alpeha et plusieurs industriels (Air Liquide, Creed, Snecma).

Les études de sûreté de ce type sont généralement conduites selon la même méthodologie. Dans un premier temps, le profil de vie du système est reconstitué depuis sa construction jusqu'à sa destruction en fin de vie. Dans un second temps, chaque phase est analysée puis simulée à l'aide de modèles numériques ou par des essais sur des spécimens à échelle réduite (mécanique, thermique, électrique...). Les modes de défaillance sont identifiés à l'aide de ces études et les conséquences en sont quantifiées. Des "arbres de défaillance" (enchaînement des incidents) permettent d'établir les probabilités d'occurrence des événements redoutés. Enfin, ces modèles servent à étudier des moyens de protection adaptés ("barrières"). Ces différentes étapes sont conduites en utilisant divers outils déjà utilisés pour le nucléaire: simulation du système (modèles spécifiques), analyse de risques (Amdec-Hazop, Mosar, Serenade, Comrel...), simulation des effets d'un accident sur le système (Castem 2000, Plexus...). De plus, des essais à échelle représentative peuvent permettre de valider les résultats précédents et les solutions préconisées.

Ces études amélioreront la sûreté des systèmes, sans perdre de vue la compétitivité, et contribueront donc à l'acceptation de ces techniques émergentes par le grand public.

Christian Latge

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Cadarache
et **Christian Tombini**
Direction des applications militaires
CEA/Cesta