



LA PILE MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

Sommaire

1. Un peu d'histoire
2. Caractéristiques générales
3. Le principe de fonctionnement et les composants
4. Performances et caractéristiques
5. Acteurs industriels
6. Aspects économiques
7. Marché des piles MCFC
8. Bibliographie

1. Un peu d'histoire

Dans les années 1930, en Suisse, *Emil Baur* et *H. Preis* expérimentent des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, mais ils se trouvent alors confrontés à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Puis *O. K. Davtyan*, en Russie, explore la même voie sans plus de succès. Dans les années 50, les chercheurs hollandais *G. H. J. Broers* et *J. A. A. Ketelaar* comprennent que cette voie représentait des obstacles infranchissables et se tournent vers un électrolyte à carbonates fondus. En 1960, ils réalisent une cellule qui a fonctionné 6 mois avec un électrolyte fait d'un mélange de carbonates de lithium et de sodium imprégné dans une structure poreuse d'oxyde de magnésium, mais ils constatent que l'électrolyte se détériorait du fait de réactions secondaires avec certains matériaux de structure. Dans le même temps, *Francis T. Bacon* développe des électrodes à diffusion plutôt que des électrodes massives.

Au milieu des années 60, l'*U.S. Army's Mobility Equipment Research and Development Center (MERDC)*, à Ft. Belvoir, teste plusieurs cellules à carbonate fondu fabriquées par *Texas Instruments* (voir Fig. 1). Elles couvrent la gamme de 100 watts à 1 000 watts et sont destinées à fonctionner avec un combustible militaire en utilisant un reformeur externe.

Il se passe ensuite une trentaine d'années sans progrès ni démonstrations significatifs.

Puis au début des années 90, la société japonaise *Ishikawajima Heavy Industries (IHI)* assemble et teste avec succès une pile de 1 kWe qui fonctionne 10 000 heures, après quoi plusieurs autres sociétés japonaises se lancent dans cette technologie, suivies par la société américaine *Energy Research Corp* devenue *FuelCell Energy*.



Figure 1 - Module MCFC de 100We fabriqué par *Texas Instruments* (1964)

2. Caractéristiques générales

Ce type de pile à combustible est introduit dans la fiche générale sur les piles à combustible (Fiche 5.2.1).

Elle fait partie des piles dites à « électrolyte liquide », fonctionnant à haute température (vers 650°C) ; cette haute température permet :

- une valorisation intéressante des calories rejetées à haut niveau thermique, et en particulier le couplage avec une turbine à gaz en aval.
- le reformage direct à l'anode de combustibles type hydrocarbures.

Cependant, quelques défauts nuisent à l'attractivité de la pile de type MCFC :

- la concurrence directe avec la pile « tout solide » de type SOFC dont les développements se tournent de plus en plus vers des températures intermédiaires (700 –750°C), de niveau comparable à celles de la MCFC.
- la gestion d'un électrolyte liquide et les risques de corrosion, par comparaison avec l'électrolyte solide de la SOFC,
- la nécessité d'injecter du CO₂ à la cathode, récupéré à l'anode, ce qui complique le système.

Néanmoins, des industriels américains, européens et japonais en poursuivent le développement. Ses applications sont tournées vers le stationnaire dans la gamme des centaines de kW.

3. Le principe de fonctionnement et les composants

Il s'agit (cf. Fig. 2) d'une oxydo-réduction électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique globale universellement connue :

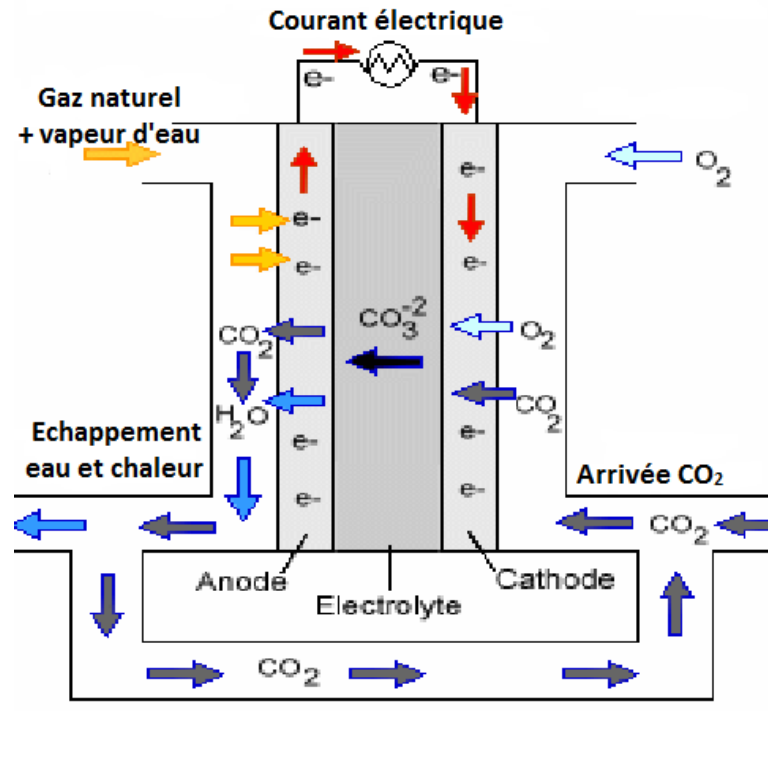
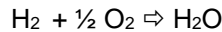


Figure 2 – Schéma de principe d'une cellule MCFC alimentée en gaz naturel, dite « à reformage interne »

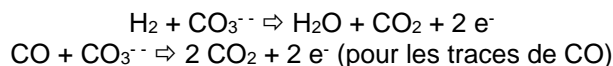
Les électrodes

La réaction électrochimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte liquide, conducteur des anions CO_3^{2-} . Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

à l'anode

Une première réaction de reformage interne (alimentation en gaz naturel)
 $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$

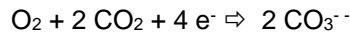
Puis:



L'anode est généralement réalisée en alliage nickel-chrome contenant au moins 10% en masse de chrome.

Une barrière poreuse est souvent mise en place entre l'anode et l'électrolyte pour éviter le passage de gaz d'une électrode à l'autre.

à la cathode



La cathode est généralement réalisée en oxyde de nickel. Un des problèmes de ce type de pile est le risque de dissolution de cet oxyde dans l'électrolyte et sur l'anode, conduisant ainsi à un court-circuit. Ainsi, d'autres alliages (ferrates et manganates de lithium, éventuellement dopés de cobalt, cuivre ou magnésium) sont parfois utilisés.

Le besoin de CO_2 à la cathode nécessite une récupération du CO_2 produit à l'anode.

Les plaques d'interconnexion, de type bipolaires, sont en acier inoxydable (ou alliages à base de nickel) protégé par traitement de surface (couche de nickel à l'anode, par ex.).

Le catalyseur : il n'y a pas de catalyseur précieux comme dans les piles à plus basse température. Le nickel rapporté sur l'oxyde de magnésium ou l'aluminate de lithium a une activité catalytique suffisante pour assurer l'oxydation de l'hydrogène et le reformage sur l'anode à 650°C avec un rendement proche de 100%. A la cathode, le catalyseur est $\text{NiO} + \text{Li}$.

L'électrolyte est un mélange de carbonates (généralement de lithium et potassium) qui a une tendance à migrer et donc que l'on stabilise, par absorption dans une matrice céramique isolante et chimiquement inerte (LiAlO_2) dont l'épaisseur peut atteindre 0,5 mm. La distribution d'électrolyte dans la matrice doit être le plus uniforme possible : la gestion de cet électrolyte est un des points essentiels du bon comportement de ce type de pile.

La température et pression de fonctionnement : dans le cas de reformage interne, le meilleur rendement de reformage étant obtenu à basse pression, la pile fonctionnera à une pression proche de l'ambiante et à une température voisine de 650°C .

Evacuation de la chaleur : le reformage interne facilite beaucoup l'évacuation de la chaleur dans la mesure où cette opération est endothermique. Dans le cas d'un reformage externe, plus facile à gérer mais moins performant, la chaleur évacuée est utilisée en partie pour chauffer la vapeur nécessaire au reformage, le reste de l'énergie nécessaire à cette opération étant assuré par les imbrûlés (CO et CH_4) sortant de l'anode.

Risques d'empoisonnement : la pile MCFC est sensible aux traces de H_2S (10 ppm max.), SO_2 (1 ppm max.) et HCl , du fait de leur action corrosive.

4. Performances et caractéristiques

L'allure de la caractéristique courant-tension est de même type que celle de la pile PEMFC. Le point de fonctionnement généralement choisi se situe entre 100 et 200 mA/cm^2 sous une tension de 750 à 900 mV par cellule.

Le rendement énergétique s'exprime¹ par la relation :

$$\eta = 1 - \frac{\Delta S}{\Delta H}$$

avec : ΔH , la chaleur de réaction à pression constante
et ΔS la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur.

Ce rendement s'exprime de façon plus simple, en tout point défini par la tension V , par la relation :

$$\eta = V/V_0 \text{ ou } V/1,23 \text{ (pour le couple } \text{H}_2/\text{O}_2\text{)}$$

Dans la pratique, le point de fonctionnement choisi se situe dans une zone de rendement électrique compris entre 36 et 42% (HHV), proche de l'optimum de puissance spécifique. La puissance spécifique est privilégiée vis à vis du rendement du fait du coût des composants.

¹ *Les piles à combustible* : C. Lamy et J.M. Léger, Journal de Physique IV, Colloque C1, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, janvier 1994.

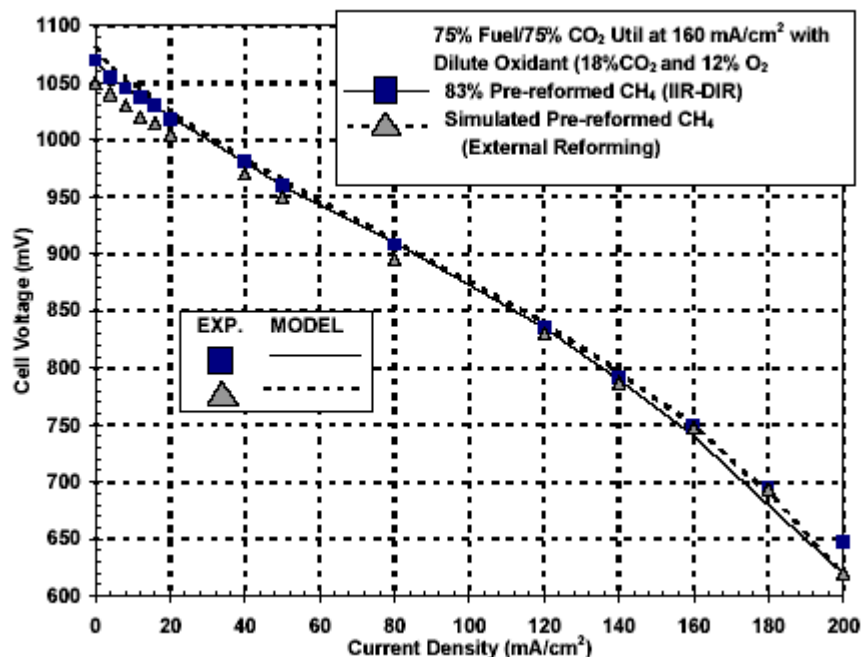


Figure 3 – Courbe de polarisation d'une cellule MCFC

La figure 3 (extraite de *Fuel Cell Handbook*, cf §7 de cette fiche) donne un exemple de caractéristique de polarisation d'une cellule de pile MCFC.

5. Acteurs industriels

5.1 - FuelCell Energy, Inc.² (FCE - USA). Cette société commercialise un système baptisé *Direct Fuel Cell* (DFC®) décliné en 4 gammes : DFC 300 (générateur de 300 kWe), DFC 1500 (1,4 MWe), DFC 3000 (2,8 MWe) et DFC-ERG™ (2,2 MWe avec récupération de la chaleur dans une turbine à gaz pour un rendement électrique de 65%).

Début 2014, plus de 110 systèmes sur 50 sites différents avaient été vendus dans le monde. Ils représentaient une puissance installée supérieure à 300 MWe qui avaient produits plus de 2 milliards de kWh.

Accords de partenariat

- FCE avait signé, en 2003, un accord de partenariat avec l'allemand MTU, devenu **MTU CFC Solutions GmbH - Onsite Energy**, *joint venture* de MTU Friedrichshafen (Groupe Daimler) et de RWE Fuel Cells GmbH qui proposait son système baptisé *HotModule*. C'est une pile de ce type que *Dalkia* avait choisi pour équiper (Projet CELLIA³) un immeuble de l'OPAC à la Porte Brancion, à Paris. Cette installation (cf. Fig. 4) avait fourni, depuis novembre 2006, 230 kWe + 180 kWth à un ensemble de 283 appartements ; elle était alimentée en gaz naturel et fonctionnait, en parallèle, avec une partie de l'ancienne chaufferie classique. En janvier 2011, MTU a cessé son activité « pile à combustible ». Le projet CELLIA a été arrêté.

² www.fuelcellenergy.com/

³

http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=CELLIA_dossier_de_presse.pdf



Figure 4 - La pile MTU à l'OPAC de la Porte Brancion (Paris)

- FCE a signé, en octobre 2009, un accord de partenariat avec la société sud-coréenne **POSCO Energy**, filiale du groupe POSCO. En mai 2011, FCE a annoncé que *POSCO Energy* lui avait passé commande pour une puissance de 70 MWe, ce qui correspond à 2 ans d'activité pour la firme. Cet accord a été étendu, en mars 2012, à 120 MWe. La fabrication locale a débuté en octobre 2014.

Quelques installations récentes:

1. USA

Fin 2013, FCE avait annoncé la mise en service d'une centrale de 14,9 MWe baptisée "*Bridgeport Fuel Cell Park*" appartenant à *Dominion*. Elle est connectée au réseau électrique du Connecticut. Elle comprend 5 unités DFC 3000 couplées à un étage aval de type turbine Rankine à fluide organique (cf. Fig. 5).



Figure 5 - La centrale de Bridgeport (14,9 MWe)

⁴ <http://www.fuelcelltoday.com/news-archive/2013/december/fuelcell-energy-completes-149-mw-fuel-cell-park-on-schedule-for-dominion>

2. Corée du Sud

Le 1er avril 2014, *Posco Energy* a annoncé que sa centrale de 59 MWe, la plus grande du monde de ce type à cette heure, baptisée "*the Gyeonggi Green Energy fuel cell park*", située à Hwasung City, Corée du Sud, était pleinement opérationnelle (cf. Fig. 6). Elle comprend 21 unités DFC 3000 alimentées en GNL. Elle est couplée au réseau électrique national.

Par ailleurs une autre centrale de 60 MWe est en cours de construction à Hwaseong et la ville de Séoul a décidé la mise en place de plusieurs unités de production pour une puissance installée totale de 230 MWe.



Figure 6 - La centrale de Gyeonggi (59 MWe)

5.2 – Ansaldo Fuel Cells, Italie, avait débuté le développement des piles MCFC au début des années 90. Il concentre ses activités sur son site expérimental de Bosco Marengo où il a dépassé 35 000 heures de fonctionnement sur deux prototypes jusqu'en 2008. Depuis cette époque, il semble qu'Ansaldo ait arrêté ce type d'activité.

5.3 – Autres industriels

Tous les autres industriels encore actifs sur le sujet au milieu des années 90 (IHI, Toyota et Hitachi au Japon, MC Power et GenCell Corp. racheté par Agni Inc. en 2009 aux USA, etc ...) ont cessé leurs activités MCFC.

Récemment, le coréen **Fuel Cell Doosan**⁵ qui avait repris les activités de *ClearEdge* sur les piles de type PAFC, semble s'être converti aux piles de type MCFC, dans la gamme 30 -300 kW.

6. Aspects économiques

MTU, en Europe, annonçait en 2010 des coûts de l'ordre de 3000 \$/kW, en baisse par rapport aux coûts 2006 et espérait les abaisser ensuite au niveau de 1500 \$/kW, mais la cessation de ses activités ne lui a pas permis de réaliser ses souhaits.

Remarque: aucune autre donnée n'a été publiée à notre connaissance.

⁵ <http://www.doosanheavy.com/en/products/energy/energy.do>

7. Marché des piles MCFC

Pour ce qui concerne le marché actuel de cette technologie et son évolution de 2009 à 2013, des chiffres sont fournis par *Fuel Cell Today* (cf. *bibliographie*) et sont repris sur les figures 7 à 9.

Shipments by fuel cell type					
'000 Units	2009	2010	2011	2012	2013
PEMFC	8.5	10.9	20.4	40.4	58.7
DMFC	5.8	6.7	3.6	3.0	2.6
PAFC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SOFC	0.1	0.1	0.6	2.3	5.5
MCFC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
AFC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	14.4	17.7	24.6	45.7	66.8

Figure 7 – Evolution des ventes des piles stationnaires (Document *Fuel Cell Today*)

Le figure 7 montre une valeur négligeable des expéditions de piles MCFC, ce qui est naturel puisque ce secteur se caractérise par un nombre de piles très faible, mais d'une puissance très élevée ce qui place, a contrario, la MCFC (cf. Fig. 8) en tête des puissances électriques fournies.

Megawatts by fuel cell type					
MW	2009	2010	2011	2012	2013
PEMFC	60.0	67.7	49.2	68.3	68.0
DMFC	1.1	1.1	0.4	0.3	0.2
PAFC	6.3	7.9	4.6	9.2	7.9
SOFC	1.1	6.7	10.6	26.9	47.0
MCFC	18.0	7.7	44.5	62.0	91.9
AFC	0.0	0.1	0.1	0.0	0.3
Total	86.5	91.2	109.4	166.7	215.3

Figure 8 – Volumes des ventes des piles à combustible en 2013 (Document *Fuel Cell Today*)

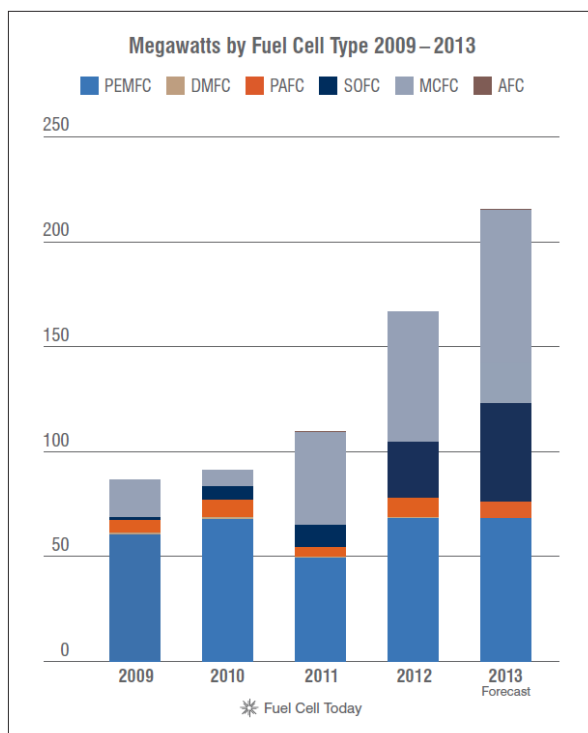


Figure 9 - Volumes des ventes des piles à combustible en 2013 (Document *Fuel Cell Today*)

7. Bibliographie

- (1) Une bibliographie et une description très complète sont données dans le *Fuel Cell Handbook* édité par le FETC (*Federal Energy Technology Center*) de l'US DoE, Office of Fossil Energy. Mais la dernière édition (7^{ème}) date de 2004.
- (2) *The Industry Review 2013*
http://www.fuelcelltoday.com/media/1889744/fct_review_2013.pdf
- (3) *International Status of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Technology*, janvier 2008, Angelo Moreno (ENEA) et Roberto Bove (JRC – Petten).