



## LA PILE À COMBUSTIBLE À CARBONATES FONDUS (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 Fort Belvoir, teste plusieurs cellules à carbonates fondus fabriquées par *Texas Instruments* (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 kW 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*.

Depuis, cette technologie équipe de nombreuses installations dans le monde, en particulier aux USA et en Corée du Sud, dans la gamme des dizaines de MW (voir ci-après et fiche 9.3.1).



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

## 2. Caractéristiques générales

Ce type de pile à combustible est décrit 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 de type hydrocarbures.

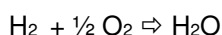
Cependant, quelques inconvénients nuisent à l'attractivité de la pile de type MCFC :

- 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 CO<sub>2</sub> 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, voire quelques dizaines ou centaines de MW

## 2. Le principe de fonctionnement et les composants

Il met en jeu (Fig. 2) des réactions d'oxydo-réduction électrochimiques contrôlées d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité (W), d'eau (H<sub>2</sub>O) et de chaleur (Q), selon la réaction chimique globale suivante :



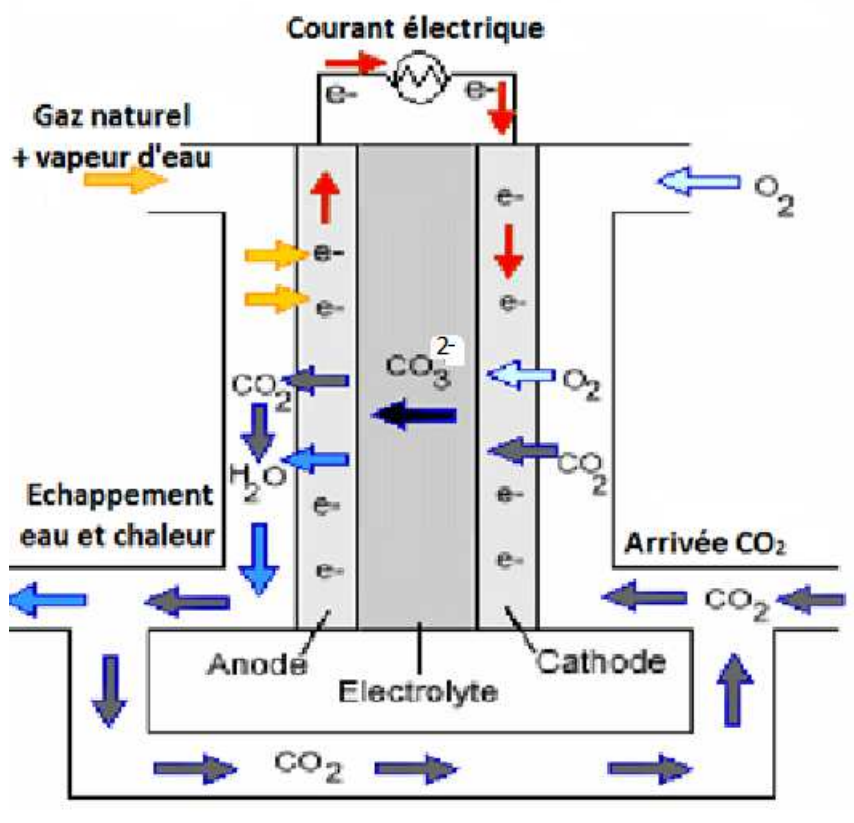


Figure 2 – Schéma de principe d'une cellule MCFC alimentée en gaz naturel, dite « à reformage interne »

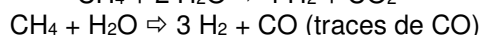
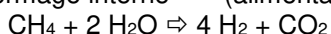
### Les électrodes

Ces réactions électrochimiques se produisent au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte liquide à carbonates fondus, conducteur des anions  $\text{CO}_3^{2-}$ .

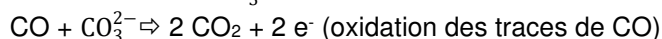
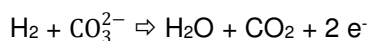
Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

#### à l'anode

Des réactions de reformage interne (alimentation en gaz naturel)



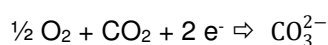
Puis:



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.

Aussi, d'autres alliages (ferrates et manganates de lithium, éventuellement dopés au cobalt, cuivre ou magnésium) sont parfois utilisés.

Le besoin de CO<sub>2</sub> à la cathode nécessite une récupération du CO<sub>2</sub> 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 NiO + 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<sub>2</sub>) 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 critiques pour un 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<sub>4</sub>) sortant de l'anode.

Risques d'empoisonnement : la pile MCFC est sensible aux traces de H<sub>2</sub>S (10 ppm max.), SO<sub>2</sub> (1 ppm max.) et HCl, du fait de leur action corrosive.

### 3. Performances et caractéristiques

L'allure de la caractéristique courant-tension est similaire à celle de la pile PEMFC. Le point de fonctionnement généralement choisi se situe entre 100 et 200 mA/cm<sup>2</sup> pour une force électromotrice (f.é.m) de 750 à 900 mV par cellule.

Le rendement énergétique s'exprime<sup>1</sup> par la relation :

$$\varepsilon = \Delta G / \Delta H = 1 - T \Delta S / \Delta H$$

avec :  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = n F E$ , l'énergie électrique produite, c'est-à-dire l'enthalpie libre, où  $\Delta H$  est la chaleur de réaction à pression constante, c'est-à-dire l'enthalpie de réaction et  $T \Delta S$  la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur.

Ce rendement s'exprime de façon plus simple, en tout point de fonctionnement défini par la f.é.m E, soit:

$$\varepsilon = E / E_0 = E / 1,02 \text{ (pour le couple H}_2/\text{O}_2 \text{ à } 650^\circ\text{C, c'est-à-dire } 923 \text{ K)}$$

Dans la pratique, le point de fonctionnement choisi se situe aujourd'hui dans une zone de rendement électrique proche de 50%. Quand la chaleur perdue est récupérée le rendement global d'un système MCFC peut atteindre 80%.

<sup>1</sup> *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.

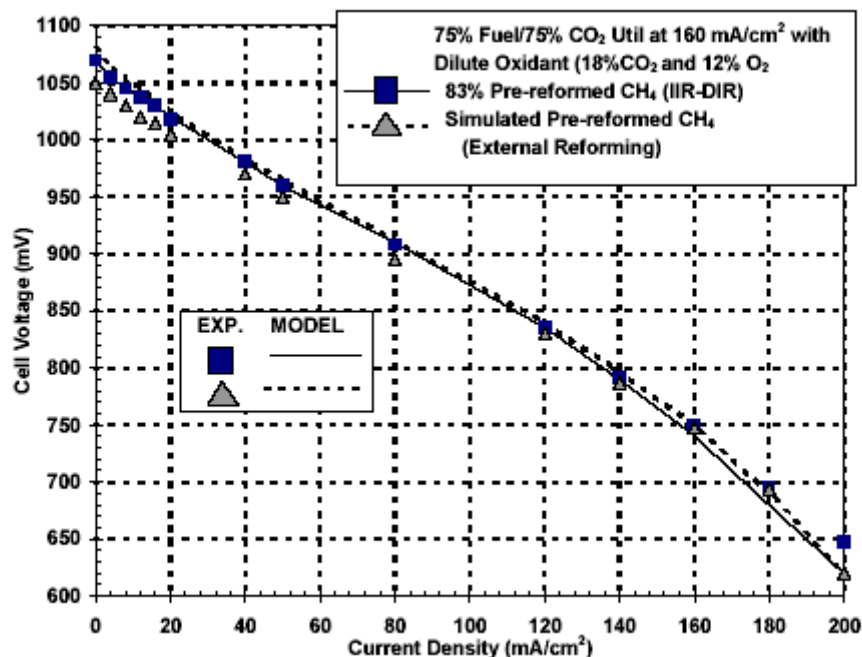


Figure 3 – Courbe de polarisation d'une cellule MCFC

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.**<sup>2</sup> (FCE - USA). Cette société commercialise un système baptisé *Direct Fuel Cell* (DFC®) décliné en 4 gammes : DFC 300 (générateur de 300 kW), DFC 1500 (1,4 MW), DFC 3000 (2,8 MW) et DFC-ERG™ (2,2 MW avec récupération de la chaleur dans une turbine à gaz pour un rendement électrique global de 65%).

Début 2014, plus de 110 systèmes sur 50 sites différents ont été vendus dans le monde. Ils représentaient une puissance installée supérieure à 300 MW. En mars 2019, 8.8 millions de MWh avaient été fournis par des générateurs FCE.

### 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 un immeuble de l'OPAC à la Porte Brancion, à Paris (Projet CELLIA). Cette installation (Fig. 4) avait fourni, depuis novembre 2006, 230 kW + 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.

<sup>2</sup> [www.fuelcellenergy.com/](http://www.fuelcellenergy.com/)



Figure 4 - La pile MTU à l'OPAC de la Porte Brancion (Paris - 2003)

- 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 une commande de MCFC pour une puissance de 70 MW, ce qui correspond à 2 ans d'activité pour la firme. Cet accord a été étendu, en mars 2012, à 120 MW. La fabrication locale a débuté en octobre 2014.

Quelques installations récentes:

a. Aux USA

Fin 2013, FCE avait annoncé la mise en service d'une centrale de 14,9 MW baptisée "*Bridgeport Fuel Cell Park*<sup>3</sup>" 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 (Fig. 5). De nombreuses autres ont été installées (voir fiche 9.3.1)



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

<sup>3</sup> <http://www.fuelcelltoday.com/news-archive/2013/december/fuelcell-energy-completes-149-mw-fuel-cell-park-on-schedule-for-dominion>

### b. En Corée du Sud

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

Par ailleurs une autre centrale de 60 MW 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 MW. De nombreuses autres ont, depuis, été installées (voir fiche 9.3.1)



**Figure 6 - La centrale de Gyeonggi (59 MW)**

**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 de 70 MW jusqu'en 2008. Depuis cette époque, il semble qu'Ansaldo ait cessé 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 sur les MCFCs.

Nota : de fait, plusieurs laboratoires de recherche<sup>4</sup> se sont intéressés à la technologie MCFC dans le monde, mais sur le plan industriel seule l'entité FCE/POSCO poursuit les développements et la commercialisation.

## 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 objectifs.

*Remarque: aucune autre donnée sur les MCFCs n'est disponible à notre connaissance dans la littérature et accessible gratuitement.*

<sup>4</sup> [https://www.ieafuelcell.com/documents/MCFC\\_international\\_status\\_2015\\_web.pdf](https://www.ieafuelcell.com/documents/MCFC_international_status_2015_web.pdf)

## 7. Marché des piles MCFC

En 2016, la technologie MCFC représentait environ 10% du marché mondial des systèmes à pile à combustible<sup>5</sup>.

La figure 7 montre la situation en 2013, la revue *FuelCell Today* ayant ensuite disparu. Des données économiques plus récentes sont évidemment disponibles, mais payantes.

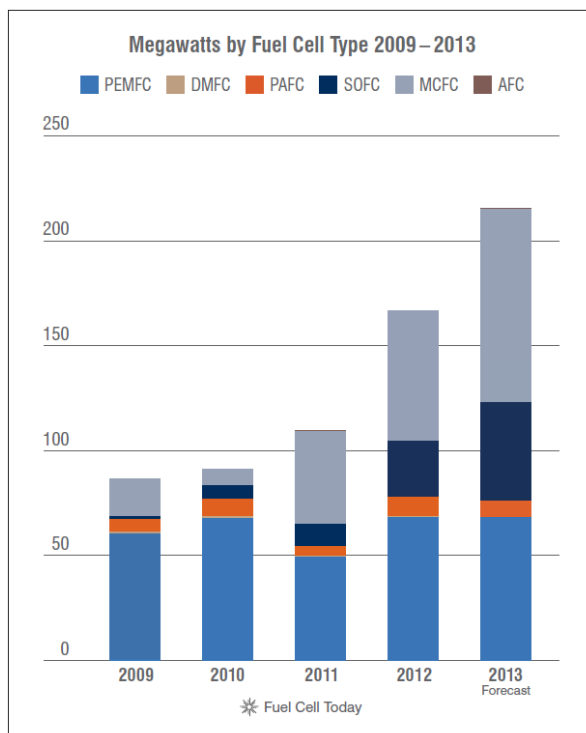


Figure 7 - Volumes des ventes des piles à combustible en 2013 (Document *FuelCell Today*)

## 8. 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<sup>ème</sup>) date de 2004.
- (2) *The Industry Review 2013*  
[http://www.fuelcelltoday.com/media/1889744/fct\\_review\\_2013.pdf](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).
- (4) *Handbook of Fuel Cells, Vol. 1*, W. Vielstich, A. Lamm et H.A. Gasteiger (Eds.), Wiley (2003), Chap.13, pp. 221-225.
- (5) *Handbook of Fuel Cells, Vol. 4*, W. Vielstich, A. Lamm et H.A. Gasteiger (Eds.), Wiley (2003), Molten Carbonate Fuel Cells and Systems, Part 7, pp. 907-969.

<sup>5</sup> [https://www.inkwoodresearch.com/wp-content/uploads/2018/07/fuel\\_cell-01.jpg](https://www.inkwoodresearch.com/wp-content/uploads/2018/07/fuel_cell-01.jpg)