

# Étude de Réduction et d'Oxydation de l'Anode d'une Pile à Combustible à Oxyde Solide à Support Anode (SOFC)

Antonin Faes<sup>a</sup>, Aïcha Hessler-Wyser<sup>b</sup>, Cécile Lalanne<sup>c</sup>, Christian Monachon<sup>b</sup>, Mohsine Zahid<sup>d</sup>, Enrico Tagliaferri<sup>e</sup>, Jan Van Herle<sup>a</sup>

## Pile à Combustible

Les piles à combustible transforment l'énergie chimique en énergie électrique par deux réactions électrochimiques: (1) d'abord en oxydant sur l'anode un combustible réducteur (hydrogène ou hydrocarbure) et (2) ensuite en réduisant sur la cathode l'oxygène de l'air (Figure 1).

Les avantages des piles à combustible SOFC sont leur grande efficacité, une diminution des polluants comme NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>, la flexibilité des combustibles utilisés, la possibilité de délocaliser la production d'électricité et de faire de la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur).

Les matériaux standards utilisés pour les SOFC sont un électrolyte en zircone stabilisée avec 8% molaire d'yttrium (YSZ), une cathode en manganite de lanthane dopée au strontium (LSM) et une anode composée d'un mélange nickel métallique et YSZ (cermet). Une grande limitation de l'anode est sa sensibilité à l'oxydation à haute température. Une pression partielle d'oxygène localement élevée du côté de l'anode (p.ex. fuite d'air, sealing insuffisant, courant et/ou conversion de fuel élevés) oxyde le Ni et NiO, ce qui produit une augmentation de volume du métal de presque 70%.

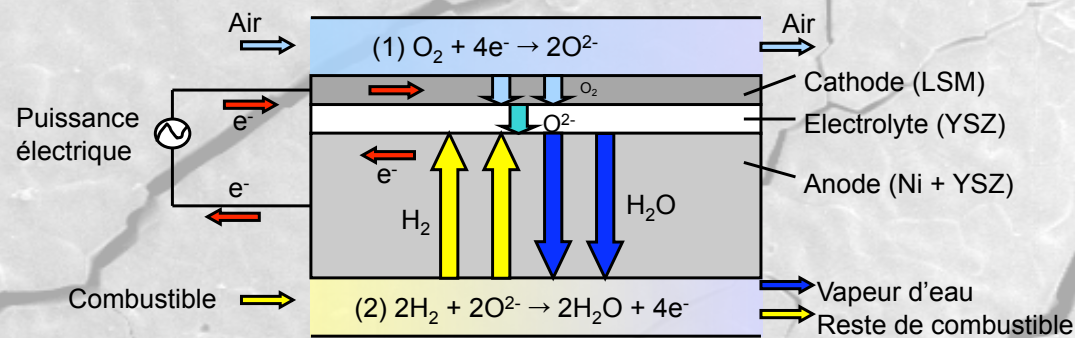


Figure 1: Schéma d'une pile à combustible (SOFC)

## Microstructure du Ni

Avant la mise en route de la pile à combustible il faut réduire l'oxyde de nickel, utilisé pour fabriquer l'anode, en nickel métallique, catalyseur pour l'oxydation du combustible.

Les performances électrochimiques des cellules SOFC augmentent avec l'élévation de la température de réduction de l'anode comme le montre la figure 2. Cette différence de performance pourrait être liée à un changement de microstructure de l'anode.

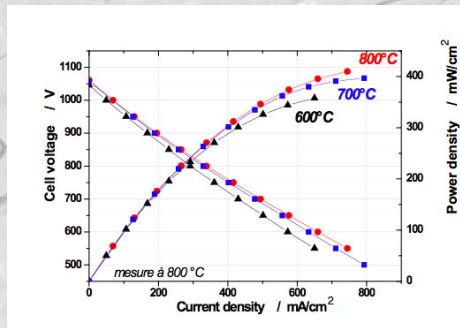


Figure 2: Courbe courant-voltage en fonction de la température de réduction de l'anode

Les échantillons d'anode ont été réduits à différentes températures puis préparés par FIB (Focused Ion Beam) pour avoir une surface propre et des porosités bien visibles. Les images ont été prises avec un microscope électronique à balayage (SEM) FEI XL30 SFEI à une tension d'accélération de 1 kV avec un détecteur TLD (Through Lens Detector).

Un code Mathematica® pour le traitement et l'analyse d'image a été développé. Après un traitement automatique de l'image, il mesure la proportion de chaque phase, la taille des grains selon trois différentes méthodes et la contiguïté des phases. Les figures 3 et 4 présentent l'image avant et après traitement.

Malheureusement aucune conclusion nette permettant de lier le résultat de la Fig. 2 à un paramètre de microstructure n'a pu être tirée en utilisant cette méthode.

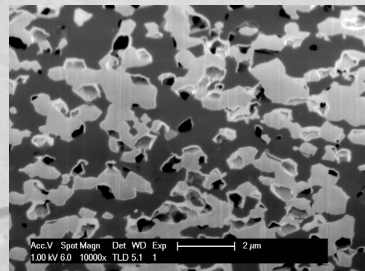


Figure 3: Image SEM pour l'analyse d'image

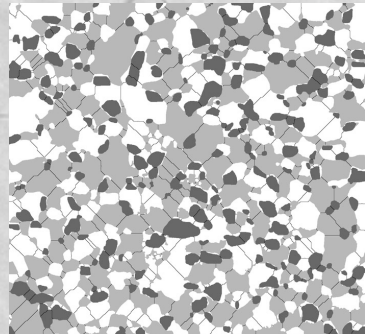


Figure 4: Image après le traitement

En étudiant plus profondément la structure de l'anode, des nanoparticules ont été observées à la surface du nickel que les échantillons aient été préparés par FIB ou simplement cassés.

En comparant les figure 5 et 6 on remarque que les particules sont plus grandes mais surtout plus nombreuses sur l'échantillon réduit à 900°C.

Le fait d'avoir plus de particules lorsque la réduction est effectuée à haute température pourrait expliquer les meilleures propriétés électrochimiques.

Pour confirmer la nature de ces nanoparticules, des investigations par microscopie électronique à transmission (TEM) sont nécessaires.

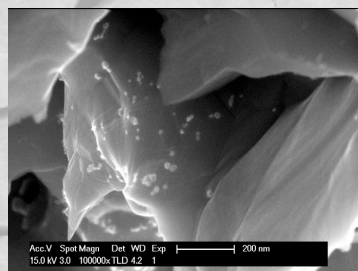


Figure 5: Echantillon réduit à 600°C (cassé)

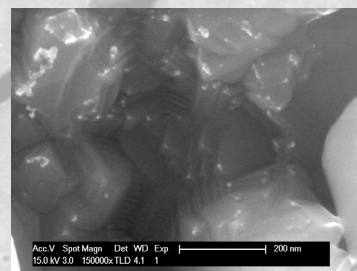


Figure 6: Echantillon réduit à 900°C (cassé)

## Conclusion

L'augmentation des performances électrochimiques avec la température de réduction pourrait provenir du nombre plus élevé des nanoparticules présentes sur la phase de nickel et non à fortiori d'une différence de microstructure. La méthode de traitement et d'analyse d'images utilisée n'est adaptée pour cette échelle de tailles, mais elle parfaitement adéquate pour obtenir une information quantitative de la microstructure de l'anode, comme la proportion des phases présentes, la taille des grains ainsi que la contiguïté des phases. Ceci permettra de mettre en évidence une évolution de ces grandeurs lors de cycles rédox afin d'en quantifier l'influence.

Lors de l'oxydation, l'élongation de l'électrolyte produite par l'expansion de l'oxyde nickel peut être approximée à l'aide d'images SEM. A 800°C, l'oxydation est plus homogène et produit une élongation inférieure au pourcent. Par contre à 1000°C, l'oxydation est très rapide et n'est pas homogène sur l'échantillon. L'élongation peut atteindre 4%.

Les fissures sont principalement transgranulaires à basse température alors qu'elles sont intergranulaires à température élevée.

## Fissuration de l'Electrolyte

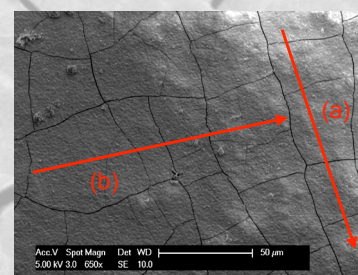


Figure 7: Electrolyte après oxydation à 800°C

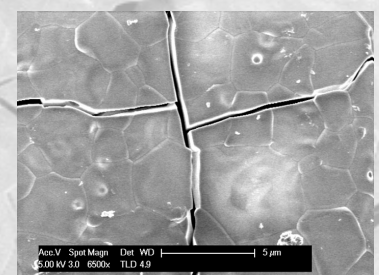


Figure 8: Electrolyte après oxydation à 800°C

En considérant les contraintes dans l'électrolyte comme nulles, il est possible de mesurer l'élongation de l'échantillon fissuré. L'espacement des fissures est rapporté à la longueur mesurée. Par exemple, sur la figure 7, le long de la ligne (a) qui mesure 138 μm il y a quatre fissures qui mesurent respectivement 0.35, 0.18, 0.26 et 0.18 μm avec ±0.02 μm d'incertitude, ce qui nous donne  $0.70 \pm 0.06\%$  d'élongation. Le tableau 1 résume l'élongation des échantillons réoxydés en fonction de la direction et de la température de réoxydation.

L'élongation mesurée sur l'échantillon réoxydé à 800°C est plus homogène que celle mesurée à 1000°C. Pour l'échantillon réoxydé à 1000°C, le rapport d'élongation selon les directions est de 7 et la valeur selon la direction la plus sensible dépasse les 4%.

En comparant les figures 8 et 10, on remarque que le mode de fissuration change selon la température. A haute température, la fissuration se fait de manière intergranulaire alors qu'à température inférieure, elle est transgranulaire.

Table 1: Elongation de l'électrolyte en fonction de la température de réoxydation

Elongation	Oxydation à 800°C [%]	Oxydation à 1000°C [%]
Direction (a)	$0.70 \pm 0.06$	$0.56 \pm 0.10$
Direction (b)	$0.84 \pm 0.09$	$4.08 \pm 0.17$

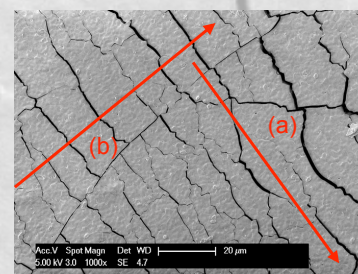


Figure 9: Electrolyte après oxydation à 1000°C

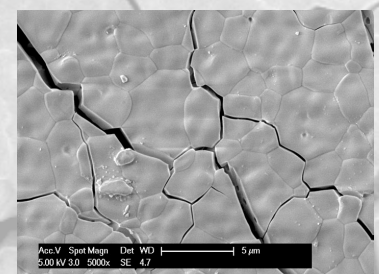


Figure 10: Electrolyte après oxydation à 1000°C

Oxydation de l'anode à 1000°C

<sup>a</sup>Laboratoire d'Energétique Industrielle (LENI), EPFL, CH-1015 Lausanne.

<sup>b</sup>Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique (CIME), EPFL, CH-1015 Lausanne.

<sup>c</sup>CMCB, CNRS, Université Bordeaux 1, Av. Dr. Schweitzer 87, F-33608 Pessac.

<sup>d</sup>EDF - EifER, Emmy-Noether Strasse 11, DE-76131 Karlsruhe.

<sup>e</sup>HTceramix SA, Av. des Sports 18, CH-1400 Yverdon-les-Bains.

\*Email: antonin.faes@epfl.ch