

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

Antonin Faes^{a,b*}, Aïcha Hessler-Wyser^b, Cécile Lalanne^c, Christian Monachon^b,
Mohsine Zahid^d, Enrico Tagliaferri^e, Jan Van herle^a

^aLaboratoire d'Énergétique Industrielle (LENI), EPFL, CH-1015 Lausanne.

^bCentre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique (CIME), EPFL, CH-1015 Lausanne.

^cICMCB, CNRS, Université Bordeaux 1, Av. Dr. Schweitzer 87, F-33608 Pessac.

^dEDF – EifER, Emmy-Noether Strasse 11, DE-76131 Karlsruhe.

^eHTceramix SA, Av. des Sports 18, CH-1400 Yverdon-les-Bains.

Résumé – Le but de cette étude est de comparer la microstructure de l'anode en fonction des conditions de réduction et lors de cycles redox. Pour réaliser ce projet, un code *Mathematica*® est développé. Celui-ci permet de traiter et d'analyser des images SEM pour en extraire la proportion des différentes phases, leur taille de grain et leur contiguïté.

1. Introduction

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) constituent une des technologies les plus efficaces pour la conversion d'énergie chimique en énergie électrique et thermique.

L'oxygène est réduit à la cathode et l'oxydation du combustible à l'anode libère des électrons (figure 1). L'électrolyte couramment utilisé est la Zircone Stabilisée avec 8 mole% d'oxyde d'Yttrium (YSZ), conducteur ionique permettant le transport des ions oxygène (O^{2-}). La cathode peut être constituée de différents matériaux, le plus classique étant une manganite de lanthane dopée au strontium (LSM)[1]. Enfin, l'anode est un cermet composé de nickel et d'YSZ (figure 2). Les cellules planaires SOFC peuvent être à support électrolyte, à support anode ou à support inerte.

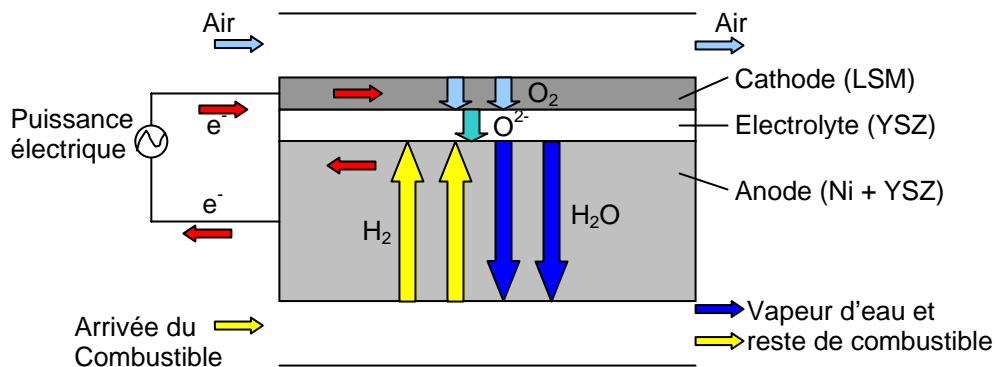


Figure 1 – Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule SOFC à anode support.

Un paramètre limitant le fonctionnement des SOFC est la stabilité du matériau d'anode aux cycles redox. Les phases d'arrêt et de démarrage, une forte polarisation ou un appauvrissement en combustible peuvent entraîner une ré-oxydation partielle du nickel. La variation de volume entre le nickel et son oxyde entraîne des contraintes dans le cermet pouvant générer des fissures dans la cellule (figure 3)[2].

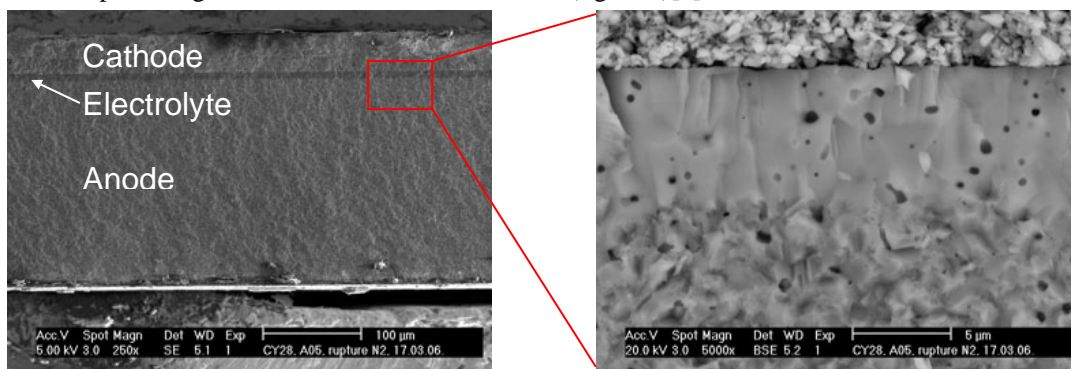
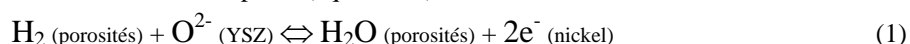


Figure 2 – Cliché SEM de la tranche d'une cellule SOFC avant réduction.

Lors de travaux effectués (qui ne sont pas présentés dans ce résumé), il a été observé que les performances électrochimiques des cellules SOFC augmentaient avec l'élévation de la température de réduction de l'anode.

* Auteur à contacter : antonin.faes@epfl.ch – Tel : +41 21 693 44 37

Cette différence de performance pourrait être liée à un changement de microstructure de l'anode. Les réactions électrochimiques se produisent aux points triples (Triple Phase Boundary, TPB)[3], c'est-à-dire le lieu où sont présents simultanément les particules nickel pour le transport d'électrons, la phase YSZ fournissant les anions d'oxygène et l'hydrogène gazeux diffusant via les pores (équation 1).



En diminuant la taille des grains, le nombre de sites de réaction augmente, ce qui améliore les performances électrochimiques.

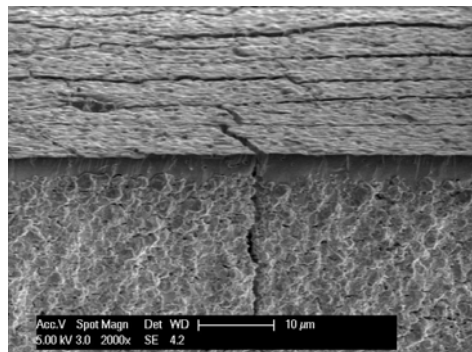


Figure 3 – Fissuration de la demi-cellule (sans cathode) après sa ré-oxydation.

2. Expérimental

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 FEI XL30 SFEG à une tension d'accélération de 1 kV avec un détecteur TLD (Through Lense Detector).

Le traitement d'image précédant l'analyse se compose de plusieurs étapes :

1. Correction de la dérive lumineuse.
2. Redressement de l'angle de tilt (dû à la section transverse produite avec le FIB).
3. Seuillage de l'image.
4. Séparation des particules par traitement d'image binaire.
5. Labellisation des particules.

3. Résultats

À partir des images traitées, plusieurs informations ont été obtenues :

1. La proportion des phases, à savoir le nickel, l'YSZ et la porosité.
2. La taille moyenne des particules (selon plusieurs méthodes).
3. La contiguïté des phases, c'est-à-dire le degré de contact à l'intérieur d'une phase ou entre deux phases.
4. L'orientation de la microstructure.

4. Conclusion

Le code développé a permis d'analyser quantitativement et de façon statistique la microstructure du composite étudié.

L'analyse quantitative de la microstructure à l'échelle microscopique n'a pas permis de trouver une loi de dépendance de la microstructure en fonction de la température de réduction. Par contre à l'échelle nanoscopique des changements sont observables. D'autre part, lors de la ré-oxydation, le changement de microstructure est important, même à l'échelle du micron.

5. Références

- [1] S.C. Singhal et K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells – Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Press (2003).
- [2] D. Fouquet, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets*, *Ionics* **9** (2003) 103-108.
- [3] A.V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J.-W. Kim, *The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells*, *Sol. States Ion.* **131** (2000) 189-198.