POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Conception et caractérisation de piles à électrolyte d'oxyde solide fonctionnant en chambre unique
Auteur: Author:	Xavier Jacques-Bédard
Date:	2005
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Jacques-Bédard, X. (2005). Conception et caractérisation de piles à électrolyte d'oxyde solide fonctionnant en chambre unique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7628/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/7628/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michel Meunier, & Réal Roberge
Programme: Program:	Non spécifié

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE PILES À ÉLECTROLYTE D'OXYDE SOLIDE FONCTIONNANT EN CHAMBRE UNIQUE

XAVIER JACQUES-BÉDARD
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
Août 2005

© Xavier Jacques-Bédard, 2005.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-16799-1
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-16799-1

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE PILES À ÉLECTROLYTE D'OXYDE SOLIDE FONCTIONNANT EN CHAMBRE UNIQUE

présenté par : JACQUES-BÉDARD Xavier
en vue de l'obtention du diplôme : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'État, président
M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. ROBERGE Réal, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
M. DODELET Jean-Pol, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le professeur M. Meunier pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour le soutien financier qu'il m'a accordé tout au long de ce projet. Ses nombreux conseils ont été fort appréciés et m'ont guidé efficacement durant le travail de recherche. Je tiens également à souligner la contribution de M. Réal Roberge, chercheur à l'IREQ, qui a accepté la codirection du projet et dont les nombreuses suggestions m'ont été très utiles dans la réalisation de ce projet. Je le remercie également pour le matériel et les équipements qu'il a mis à ma disposition.

Je ne saurais décrire en quelques lignes l'immense contribution du Dr. Teko Napporn à la réalisation de ce projet. Ses qualités humaines exceptionnelles en font une personne avec qui il est très agréable de travailler. Son suivi sur une base quasi-quotidienne m'a été indispensable pour réaliser un travail structuré et rigoureux sur le plan scientifique. Grâce à lui, j'ai pu en apprendre énormément au niveau technique mais aussi sur tous les aspects qui entourent le travail de recherche. Je ne lui serai jamais assez reconnaissant pour tout le temps qu'il m'a consacré afin de m'aider dans la réussite de mes études et pour ses nombreux encouragements dans les moments difficiles.

Merci également au Dr.François Morin qui a quitté très tôt ce projet pour profiter des joies de la retraite. J'ai eu l'opportunité de recourir à maintes reprises à sa grande expérience dans le domaine des piles à combustibles et des céramiques. Discuter de ces sujets avec lui est toujours très enrichissant.

J'ai eu la chance d'avoir d'excellents stagiaires qui se sont joints au projet et qui ont contribué à établir une atmosphère de travail très agréable. Je remercie Antonin Faes (été 2003), Rémi Ridez (été 2003) et Christophe Bertinotti (hiver 2004) pour la qualité de leur travail et pour les idées qu'ils ont apportées.

Je voudrais remercier M. Jean-Paul Lévesque pour son assistance technique à l'École Polytechnique. Je remercie également Sylvio Savoie pour son assistance technique à l'IREQ et pour les innombrables heures qu'il a consacré à l'avancement du projet.

Merci également au Dr. Savadogo et au Dr. Dodelet qui ont accepté de faire parti du jury à titre de président et de membre externe respectivement.

Sur le plan personnel, j'aimerais remercier ma compagne Édith Filion pour le support qu'elle m'a accordé et pour m'avoir incité sans relâche à me dépasser dans mon travail. Merci également à mes parents pour leur support inconditionnel et pour tous les sacrifices qu'ils ont du faire afin que je puisse mener à bien mes études.

RÉSUMÉ

Ce travail présente la fabrication et l'étude d'une pile à combustible à électrolyte d'oxyde solide (SOFC) opérant en chambre unique dans différents mélanges gazeux de méthane-air à des températures nominales comprises entre 600°C-800°C. Les piles sont fabriquées à partir de matériaux classiques : manganite de lanthane dopé au strontium à la cathode, oxyde de zircone dopé à l'oxyde d'yttrium (YSZ) comme électrolyte et cermet de Ni-YSZ à l'anode. Deux types de piles sont considérées dans ce travail: 1) des piles supportées à l'anode, commercialisées par InDEC, 2) des piles unifaces fabriquées au laboratoire pour lesquelles les deux électrodes sont situées sur le même côté de l'électrolyte.

Sous nos conditions d'opération et dans la configuration en chambre unique, de bonnes performances ont été enregistrées avec les piles supportées à l'anode. Un potentiel en circuit ouvert de 1,05 Volts et une densité de puissance maximale de 260 mW/cm^2 ont été obtenus à 800°C avec une composition gazeuse telle que le rapport en volume méthane/oxygène (R_{MIX}) est égal à 2 sous un débit de 350 SCCM. Dans ces conditions les performances de cette pile sont inchangées après une période de vieillissement de 72h. Cependant, pour des périodes de vieillissement comparables mais avec des compositions gazeuses plus riches en oxygène, une modification de la microstructure de l'anode et une diminution de la performance de la pile ont été observées. La volatilisation du nickel du cermet Ni-YSZ est à l'origine de cette transformation.

Les investigations sur les piles unifaces ont démontré l'influence de l'épaisseur de l'anode sur la stabilité de la pile. Aussi, la position des électrodes par rapport à l'arrivée du mélange gazeux est déterminante pour les performances des piles étant donné l'activité catalytique du cermet Ni-YSZ pour l'oxydation partielle du méthane. Cet aspect est particulièrement important pour les assemblages de piles constitués de plusieurs séries d'électrodes connectées en parallèle sur un même côté de l'électrolyte puisque les électrodes placées en aval du mélange gazeux sont exposées aux produits de

réactions générés en amont. Les performances des piles unifaces peuvent être améliorées en réduisant les pertes ohmiques dans l'électrolyte de deux façons complémentaires : 1) en réduisant la largeur des électrodes et 2) en réduisant la distance séparant les électrodes. Suivant cette approche, des performances de 40 mW/cm² ont été obtenues à 800°C en utilisant des électrodes d'une superficie de 0,5X8 mm² séparées par une distance de 0,2 mm.

ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cells have been operated in a single-chamber in various methane-air mixtures at nominal temperatures ranging from 600°C to 800°C. These cells are made of conventional SOFC material namely: lanthanum manganite doped strontium as the cathode, yttria stabilized zirconia (YSZ) as the electrolyte and Ni-YSZ cermet as the anode. Two different types of cells have been considered in this work, 1) a state-of-the-art anode supported cell commercially provided by InDEC B.V. and 2) single-side cell where both electrodes are placed on the same side of the electrolyte. In the latter case, a simplified cell design has been realized using slush smearing technique.

Anode supported cells have provided remarkable performances in the single-chamber configuration. Open circuit voltage of 1,05 Volts and performances of 260 mW/cm^2 have been obtained at a nominal temperature of 800°C, a flow rate of 350 SCCM and a gas composition such that the methane-to-oxygen ratio (R_{MIX}) is equal to 2. The performances of this cell remained stable after ageing for 72h. However, some changes at the anode microstructure were observed when the cell was exposed to gas mixtures with higher oxygen concentration and resulted in the degradation of the cell performances. This effect is attributed to the volatilization of the nickel from the cermet.

For the single-side cells, preliminary investigations have shown that the anode thickness plays an important role in the cell stability. Moreover, the relative positioning of the electrodes in regard to the gas flow influences the cell performance due to the catalytic activity of the anode for the partial oxidation of methane. This consideration is especially important for stacked cell constituted of many set of electrodes connected in parallel on the same side of the electrolyte, where the downstream portion of the stack is exposed to the reaction products from the upstream portion of the stack. Performances of the single-side cell can be enhanced by reducing the ohmic resistance of the electrolyte in two complementary ways: 1) reducing the electrodes width and 2) reducing the

spacing between the electrodes. Following this approach, performances of 40 mW/cm^2 were obtained at 800°C using electrodes of 0,5X8 mm^2 area separated by a gap of 0,2 mm.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT VIII

TABLE DES MATIÈRES X

LISTE DES TABLEAUX XII

LISTE DES FIGURES XIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVI

LISTE DES ANNEXES XVII

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 - TECHNOLOGIE DES PILES SOFC 6

1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES À COMBUSTIBLE 6

1.2 LE POTENTIEL D'UNE PILE À COMBUSTIBLE ET LES SOURCES DE PERTE 9

1.3 PILES À COMBUSTIBLE À ÉLECTROLYTE D'OXYDE SOLIDE 14

1.3.1 Matériau classique d'électrolyte 15

1.3.2 Matériaux classiques d'électrodes 16

1.3.3 Diminution de la température d'opération 21

1.3.4 Dépôt de l'électrolyte en couche mince 22

1.3.5 Nouveaux matériaux pour les températures d'opération réduites 24

1.3.6 Utilisation d'hydrocarbures comme combustible 26

1.3.7 Piles SOFC en chambre unique 26

1.3.8 Méthodes de mise en forme des électrodes 34

CHAPITRE 2 – MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE 36

2.1 MÉTHODE DE FABRICATION DES PILES ÉTUDIÉES 36

2.2 BANC D'ESSAI 41
2.3 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE 43
2.4 SPECTROMÉTRIE À DISPERSION DES ÉNERGIES 45

CHAPITRE 3 - PERFORMANCE AND AGEING OF AN ANODE-SUPPORTED SOFC OPERATED IN SINGLE-CHAMBER CONDITIONS 47

3.1 AUTHORS 47
3.2 ABSTRACT 47
3.3 ARTICLE 48
3.3.1 Introduction 48
3.3.2 Experimental 50
3.3.3 Results and Discussion 51
3.3.4 Conclusion 61

CHAPITRE 4 – CO-PLANAR ELECTRODES DESIGN FOR A SINGLE-CHAMBER SOFC : ASSESSMENT OF THE OPERATING PARAMETERS 63

4.1 AUTHORS 63
4.2 ABSTRACT 63
4.3 ARTICLE 64
4.3.1 Introduction 64
4.3.2 Experimental 66
4.3.3 Results and Discussion 68
4.3.4 Conclusion 76

CHAPITRE 5 - DISCUSSION GÉNÉRALE 78

CONCLUSION ET RECOMMENDATIONS 88

RÉFÉRENCES 92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Différents types de piles à combustible 7

Tableau 2.1 Cycle de température employé pour le frittage des piles 40

Table 4.1 SIMS chemical analyses near the fuel inlet and fuel outlet following exposure of the cermet to a $R_{MIX} = 2$ gas mixture for different time. Results are expressed as the ratio of the current generated by each ionic species .. 70

Table 4.2 Variation of the open circuit voltage and maximum specific power of the unit cell with g=1 and various width w before and after ageing for 72h at R_{MIX}=2 75

Tableau 5.1 Effet du débit des gaz sur les performances des piles supportées à l'anode à 800°C 83

LISTE DES FIGURES

Figure 0.1 Schéma d'une SOFC coplanaire aux électrodes imbriquées. La distance inter-électrode est d'environ 10 µm 3
Figure 1.1 Schéma d'une pile SOFC alimentée en H_2 et O_2 8
Figure 1.2 Courbes de polarisation typiques d'une pile SOFC 13
Figure 1.3 Courbe de polarisation typique d'une pile à combustible opérant à basse température (50-200°) 13
Figure 1.4 Structure pérovskite ABO_3 20
Figure 1.5 Principe de fonctionnement d'une pile SOFC en chambre unique 27
Figure 2.1 Étapes de fabrication d'une pile par la technique de l'épandage de barbotine 37
Figure 2.2 Déformation du système substrat-couche dont la couche est soumise à une contrainte en tension à l'interface 40
Figure 2.3 Schéma du montage expérimental pour la caractérisation électrochimique des piles 41
Figure 3.1 Open circuit voltage E_{OC} as a function of R_{mix} at nominal temperatures T = 600°C, 700°C and 800°C and gas flow rate of 350 SCCM 52
Figure 3.2 E-j curves measured at a furnace temperature of 800°C with a gas flow rate equal to 350 SCCM for various R_{MIX} 52
Figure 3.3 Overheating of the outlet gas for various R_{MIX} under a gas flow rate equal to 350 SCCM. Nominal temperature is 800°C 54
Figure 3.4 Maximum power densities at various furnace temperatures and R_{MIX} under a flow rate of 350 SCCM 55
Figure 3.5 Cell ageing at open circuit potential at furnace temperature of 800°C at various R_{MIX} and under gas flow equal to 350 SCCM 56
Figure 3.6 Evolution of $E_{OC}(t)$ at reduced time scale after ageing for 72 hours at R_{MIX}=1 56

Figure 3.7 Cells performances before and after ageing test at furnace temperature of 800°C and 350 SCCM 57

Figure 3.8 Post-mortem of anode supported cell : cross section view of the anode-electrolyte interface near the fuel inlet (Figure 8a,top) and fuel outlet (Fig.8b, bottom) after 72 hours ageing at furnace temperature of 800°C, 350 SCCM and R_{MIX}=1 58

Figure 3.9 EDX spectra measured along the anode-electrolyte interface after 72 hours ageing at furnace temperature of 800°C, 350 SCCM and R_{MIX} = 1. The first spectrum has been recorded near the fuel inlet and the others at various positions towards the fuel outlet 60

Figure 3.10 Cell ageing at furnace temperature of 800°C under various current densities. R_{MIX} = 2 and gas flow equal to 350 SCCM 61

Figure 4.1 Schematic of the cells used in this study (top view). *W* and *g* are respectively the width of the electrodes and the gap separating them 67

Figure 4.2 Different cell configurations determined by the electrodes positioning in regard to the gas flow 68

Figure 4.3 Cell ageing in open circuit at R_{MIX}=2. Electrodes have width of *w*=4 mm and are separated by a gap *g*=1 mm. The anode is coated with a nickel-rich layer of various thicknesses 69

Figure 4.4 Open circuit voltage (Fig.4a) and maximum specific power (Fig.4b) of the unit cell with *w*=4 mm and *g*=1 mm operated in various gas compositions and cell configurations 71

Figure 4.5 Maximum specific power delivered by stacked cell constituted of 2 (filled symbols) or 3 (open symbols) set of electrodes for various gas compositions and cell configurations with *w*=0,5 mm and *g*=1 mm 72

Figure 4.6 Discharge properties at R_{MIX}=2 of stacked cells constituted of 1 to 3 sets of electrodes in position AC with *w*=0,5 mm and *g*=1 mm 73

Figure 4.7 E-j characteristics at R_{MIX}=2 for the unit cell in position C for various electrode width *w* separated by a gap *g*=1 mm 74

Figure 4.8 E-j characteristics at R_{MIX}=2 for the unit cell in position C with w=0.5 mm for various gap distances g between the electrodes 76

Figure A1.1 Schéma explicatif du fonctionnement des piles tubulaires (à gauche). Vue de coupe d'un assemblage de piles tubulaires (à droite) 105

Figure A1.2 Assemblage de piles planaires 106

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFC	Alkalyne Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
CET	Coefficient d'expansion thermique
YSZ	Oxyde de zircone stabilisé à l'oxyde d'yttrium
8YSZ	Oxyde de zircone stabilisé à l'oxyde d'yttrium (8% mol)
SSZ	Oxyde de zircone stabilisé à l'oxyde de scandium
GDC	Oxyde de cérium dopé au gadolinium
SDC	Oxyde de cérium dopé au samarium
LSGM	Gallate de Lanthane dopé au strontium et au magnésium ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$)
E_{OC}	Potentiel de la pile en circuit ouvert
R_{MIX}	Rapport méthane/oxygène en volume du mélange gazeux

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – ASSEMBLAGE DES PILES **104**

ANNEXE 2 – UTILISATION D'HYDROCARBURE COMME COMBUSTIBLES **107**

A2.1 REFORMAGE DES HYDROCARBURES 107

A2.2 OXYDATION DIRECTE DES HYDROCARBURES 109

INTRODUCTION

L'augmentation des émissions de gaz à effet de serre est actuellement un sujet de préoccupation majeur des pays industrialisés. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie, l'utilisation de combustibles fossiles pour la production énergétique représente 75% des émissions de gaz à effet de serre résultant de l'activité humaine [1]. Parmi les différents gaz contribuant au réchauffement climatique, le CO_2 constitue le composé le plus nuisible. Une étude menée par ce même organisme prévoit que les rejets de CO_2 devraient augmenter d'ici 2030 d'environ 70% par rapport aux niveaux d'émissions actuels pour atteindre annuellement la valeur démesurée de 38 milliards de tonnes [2]. Un tel accroissement ne peut être maintenu et explique la mise en œuvre de plans nationaux et internationaux pour la réduction des gaz à effet de serre. Ainsi au Canada, le plan canadien Action 2000 [3] a été mis sur pied à la suite du Protocole de Kyoto pour la réduction des gaz à effet de serre.

Pour diminuer les émissions de CO_2, différentes stratégies sont envisagées dont l'utilisation de combustibles moins dommageables à l'environnement, ce qui ne constitue qu'une solution partielle au problème. Une approche complémentaire consiste à recourir à des technologies de production d'énergie électrique permettant une conversion plus efficace du combustible. À cet effet, les piles à combustible à électrolyte d'oxyde solide (SOFC) constituent une alternative sérieuse. Caractérisées par un rendement pouvant atteindre 80% en cogénération [4], les piles SOFC permettent l'utilisation directe d'une grande variété de combustibles comme les hydrocarbures. Cette particularité s'avère indispensable dans un contexte pratique étant donné les nombreuses difficultés qui entourent l'utilisation d'hydrogène pur comme combustible. Malgré la production d'une énergie propre par la conversion directe de l'hydrogène, les problèmes associés à son stockage et les coûts reliés à sa production et à sa distribution sont des obstacles majeurs au développement de cette source d'énergie. Le méthane, principal composant du gaz naturel, est actuellement la source

d'hydrogène la plus importante employée pour l'alimentation des piles à combustible. On estime que si l'hydrogène devenait un vecteur énergétique important, il le serait à court terme par l'intermédiaire du méthane ou d'autres gaz de la biomasse. En somme, le recours au méthane comme combustible ouvre la voie à l'utilisation de combustibles fossiles comme le gaz naturel. Ce carburant est particulièrement intéressant vu sa faible teneur en carbone.

À ce jour, la commercialisation à grande échelle des systèmes SOFC est limitée par des coûts de fabrication trop importants. En effet, leur température élevée de fonctionnement limite le choix de matériaux qui peuvent être utilisés pour leur conception. Les problèmes d'ingénierie liés à la construction de cette pile montrent que de nouveaux concepts doivent être envisagés afin de contourner les difficultés associées à la configuration habituelle en double compartiment. De ce fait, le concept de la chambre unique se révèle être une approche prometteuse par sa grande simplicité d'opération. Très peu explorée, cette configuration fut expérimentalement démontrée par Hibino et coll. en 1993 en générant des densités de courant significatives à partir d'une pile à base d'oxyde solide fonctionnant à 950°C dans un mélange gazeux de méthane-air [5]. Malgré les performances modestes de cette première pile, ces auteurs ont pu par la suite obtenir des densités de puissance de 200 mW/cm^2 à 950°C à partir de matériaux conventionnels [6]. En plus de simplifier la distribution des gaz aux électrodes et de résoudre le problème de l'étanchéité du système, la chambre unique offre en général une grande flexibilité dans le design des piles. En particulier, elle rend possible l'utilisation de piles à électrolyte poreux et permet l'élaboration de piles unifaces où l'anode et la cathode sont déposées sur le même côté de l'électrolyte. Plusieurs auteurs ont déjà discutés et explorés les possibilités de cette approche [7-9]. Depuis peu, certains groupes commencent à l'étudier de façon systématique afin d'améliorer la performance des piles en réduisant de façon marquée la distance inter-électrode [10,11]. En effet, l'épaisseur de l'électrolyte séparant les électrodes, aussi appelée distance inter-électrode est un paramètre qui influence fortement les

performances des piles SOFC puisque les pertes ohmiques engendrées par l'électrolyte constituent la majeure partie des pertes encourues par ce type de pile.

Ainsi, l'objectif principal du projet dans lequel s'inscrit ce mémoire de maîtrise est la fabrication et le développement de dispositifs plus efficaces de piles SOFC fonctionnant en chambre unique à partir du méthane comme combustible. L'élaboration d'une pile aux électrodes coplanaires constitue une voie privilégiée pour atteindre cet objectif. Contrairement aux piles bifaces classiques pour lesquelles la distance inter-électrode est imposée par l'épaisseur de l'électrolyte (généralement 150-500 μm pour des piles supportées à l'électrolyte), les piles unifaces favorisent la diminution de cette distance lors du dépôt des électrodes. Ainsi, des distances inter-électrodes de l'ordre de quelques microns peuvent être obtenues en utilisant les techniques de mise en forme appropriées. Aussi, le design d'électrodes imbriquées (Figure 0.1) maximise la surface des électrodes. La mise en forme des électrodes selon cette configuration nécessite l'utilisation de techniques propres à la microfabrication telles la photolithographie et le dépôt de couches minces.

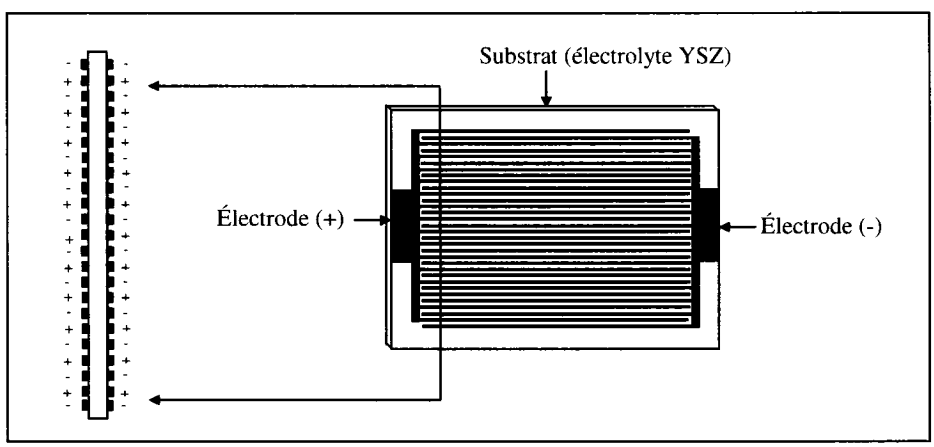

Figure 0.1 Schéma d'une SOFC coplanaire aux électrodes imbriquées. La distance inter-électrode est d'environ 10 μm

La grande simplicité d'approvisionnement en gaz et de fabrication de ce système pourrait assurer à la pile SOFC en chambre unique de faibles coûts de développement et d'exploitation. Ceci s'inscrirait dans le cadre d'une nouvelle approche à la génération d'énergie électrique pour des installations stationnaires particulières (génératrices domestiques ou industrielles) mais aussi pour des applications mobiles (génératrices auxiliaires pour les véhicules).

Depuis quelques années, notre groupe effectue des travaux pour mieux comprendre le système à chambre unique et ainsi proposer un design adéquat pour le fonctionnement optimal d'une pile opérée dans un tel environnement [12-13]. Tout en diminuant la température d'opération par rapport à celle rapportée par Hibino, nous avons montré clairement l'existence d'une température réelle de la pile qui dépend étroitement de la composition du mélange gazeux introduit [13]. En effet, les réactions exothermiques impliquant le méthane et l'air sont responsables d'une élévation prononcée de sa température d'opération par rapport à sa température initiale lorsque les réactifs sont apportés à la pile. Ce phénomène nécessite un suivi adéquat de la température réelle de la pile étant donné qu'elle est étroitement reliée à différents aspects de son fonctionnement comme ses performances et la dégradation de ses composants.

Dans ce contexte, ce projet de maîtrise a pour but d'examiner l'utilisation des piles supportées à l'anode dans la configuration à chambre unique et aussi de présenter les bases de la fabrication des piles unifaces.

Les connaissances techniques nécessaires à la compréhension de cet ouvrage sont présentées au chapitre 1. Ce chapitre regroupe les généralités relatives au domaine des piles à combustible et l'accent est mis principalement sur les piles de type SOFC. Le chapitre 2 explique de façon détaillée les aspects relatifs à la méthodologie expérimentale. La technique employée pour la fabrication des piles et l'appareillage requis pour leur caractérisation sont décrits dans cette partie de l'ouvrage. Les chapitres

3 et 4 présentent les différents résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce projet de maîtrise accompagnés de leur interprétation scientifique. Plus spécifiquement, le chapitre 3 regroupe l'ensemble du travail ayant porté sur les piles supportées à l'anode alors que le chapitre 4 traite des résultats en lien avec les piles unifaces. Ces 2 chapitres ont été soumis séparément en tant qu'articles pour être publiés dans des revues scientifiques spécialisées dans le domaine des piles à combustible. Enfin, le chapitre 5 synthétise les résultats présentés aux deux chapitres précédents et apporte une discussion approfondie du mode de fonctionnement des piles en chambre unique.

Chapitre 1 - TECHNOLOGIE DES PILES SOFC

1.1 Généralités sur les piles à combustible

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie d'une réaction chimique d'un combustible en énergie électrique. Depuis quelques années, on assiste à un intérêt grandissant pour cette technologie à cause de ses caractéristiques attrayantes : un rendement énergétique très élevé (jusqu'à 80% en cogénération [4]), un faible niveau d'émissions polluantes (nul lorsque le combustible est l'hydrogène pur) et une construction de type modulaire. De plus, les piles sont silencieuses et demandent peu d'entretien puisqu'elles ne sont formées d'aucune pièce mécanique mobile. Toutefois, la plupart des types de piles existants n'ont toujours pas intégrées le marché et en sont pour la plupart à l'étape de R&D ou du prototype dû à leur coût de fabrication élevé.

Différents types de piles ont été développés à ce jour : Pile à combustible à électrolyte alcaline (AFC, *alkalyne fuel cell*), Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC, *Proton exchange membrane fuel cell*) dont une variante est la Pile au méthanol à oxydation directe (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cell*), Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) et la Pile à combustible à électrolyte solide (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*). Le tableau 1.1 ci-dessous résume leurs caractéristiques importantes. Ces piles sont principalement différenciées par la nature de leur électrolyte, d'où chacune tire son nom. Leur température d'opération assure un bon fonctionnement de l'électrolyte (bonne conductivité ionique) tout en maintenant l'intégrité des matériaux qui les composent.

Les piles à haute température sont attrayantes car la chaleur qu'elles produisent est une source d'énergie potentielle pour diverses applications. Par exemple, l'énergie

thermique contenue dans les gaz de sortie peut servir au fonctionnement d'une turbine (cogénération). Dans ce cas, les systèmes sont volumineux et sont plutôt appropriés aux applications stationnaires, par opposition aux piles fonctionnant à plus faible température mieux adaptées aux petites applications mobiles.

Tableau 1.1 Différents types de piles à combustible

Type de pile	Température d'opération	Ion conduit par l'électrolyte	Rendement	Domaine d'application
Alkaline (AFC)	50-200°C	OH^-	~40%	Spatial
Proton Exchange Membrane (PEMFC)	50-90°C	H^+	~40%	Applications portables, automobiles
Direct Methanol (DMFC)	60-70°C	H^+	~20%	Applications portables, automobiles
Phosphoric acid (PAFC)	~220°C	H^+	~40%	Cogénération (domestique, industrielle)
Molten Carbonate (MCFC)	~650°C	CO_3^{2-}	~50%	Cogénération, production centralisée
Solid Oxide (SOFC)	600-1000°C	O^{2-}	~55%	Idem

Le cœur d'une pile à combustible est formé d'un électrolyte sur lequel sont déposées part et d'autre deux électrodes : l'anode et la cathode. L'anode est alimentée par un combustible gazeux ou liquide (ex : hydrogène, hydrocarbure, alcool) et la cathode est alimentée par un comburant qui est généralement l'oxygène de l'air. L'électrolyte forme une cloison étanche entre les deux électrodes pour éviter le mélange direct du

combustible et du comburant. Aux interfaces électrode-électrolyte se produisent les réactions d'oxydation du combustible à l'anode et de réduction de l'O_2 à la cathode au cours desquelles sont générés des ions et des électrons. La différence de potentiel entre les 2 électrodes sur lesquelles se déroulent les réactions électrochimiques entraîne un déplacement des charges dans la pile. Dans le cas des piles SOFC, la force électromotrice est induite par la présence d'un gradient de concentration de l'oxygène entre l'anode et la cathode. La migration des ions d'oxygène à l'intérieur de la pile est assurée par la conductivité ionique élevée de l'électrolyte. Comme ce matériau est isolant électroniquement, les électrons circulent de l'anode vers la cathode à travers le circuit externe. Il s'agit du courant DC utilisé pour alimenter une charge. La figure 1.1 ci-dessous illustre en détail les réactions qui ont lieu aux électrodes pour le cas spécifique d'une pile SOFC alimentée en hydrogène et en oxygène.

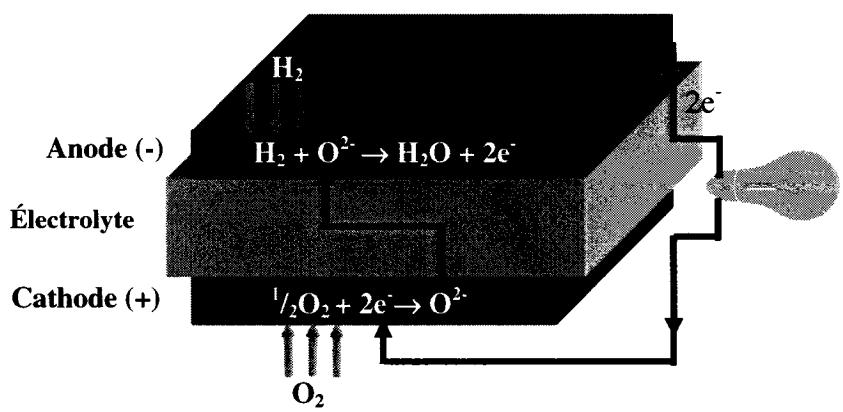

Figure 1.1 Schéma d'une pile SOFC alimentée en H_2 et O_2

Certaines conditions doivent être réunies afin qu'une pile produise de façon efficace une densité de courant importante. Dans le cas d'une pile SOFC, la température d'opération élevée favorise la vitesse des réactions électrochimiques aux électrodes et assure une bonne conductivité de l'électrolyte. Par ailleurs, les propriétés électrocatalytiques des matériaux d'électrodes contribuent à accélérer la vitesse des

réactions électrochimiques qui s'y déroulent. Le développement de matériaux d'électrodes et d'électrolyte efficaces à la température d'opération de la pile fait actuellement l'objet d'un grand nombre de travaux de recherches pour les piles SOFC [4,15,20-22].

1.2 Le potentiel d'une pile à combustible et les sources de perte

Le potentiel aux bornes d'une pile à combustible peut être calculé sur une base thermodynamique à partir des réactions électrochimiques qui ont lieu aux électrodes. La variation d'énergie libre de Gibbs des espèces chimiques qui participent aux réactions de la pile correspond à l'énergie nécessaire pour déplacer les n électrons qui y sont impliqués dans le potentiel V de la pile :

$$\Delta G = -nfV^{eq} \Rightarrow V^{eq} = \frac{-\Delta G}{nF} \qquad (1.1)$$

où F représente la constante de Faraday, la charge portée par une mole d'électrons (≈96500 C). ΔG est défini comme :

$$\Delta G = \sum \mu_{produits} - \sum \mu_{réactifs} \qquad (1.2)$$

Dans cette dernière équation, μ représente l'énergie chimique d'un composé et peut être exprimé en fonction du potentiel chimique standard μ_0 (à T=278°K, P=1 atm), de la constante des gaz parfait R (R = 8.314 kPa.l/mole.°K), de la température T et de l'activité a de ce composé selon l'équation (1.3) :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \qquad (1.3)$$

En substituant les équations (1.2) et (1.3) dans l'équation (1.1), on obtient :

$$V^{eq} = V^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\prod_i a_i^{x_i}}{\prod_j a_j^{x_j}} \right) \qquad (1.4)$$

qui est l'équation de Nernst. V° représente le potentiel d'équilibre dans des conditions standards et x, le coefficient stoechiométrique du composé impliqué dans la réaction électrochimique. Le terme logarithmique comporte les produits des activités a des

réactifs *i* et des produits de réaction *j*. De façon équivalente, la pile peut être considérée comme une pile de concentration. Ainsi, le potentiel généré par la pile provient de la différence de l'activité de l'espèce ionique mobile entre les compartiments anodiques et cathodiques. Pour une pile SOFC, les ions d'oxygène constituent l'espèce mobile et le potentiel est alors donné par :

$$V^{eq} = \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{P_{O_2}{}^{cathode}}{P_{O_2}{}^{anode}} \right) \qquad (1.5)$$

Les équations (1.4) et (1.5) ne sont valables que dans le cas où les réactions à l'anode et à la cathode sont à l'équilibre électrochimique : dans cette situation, aucun courant ne circule dans la pile. Comme pour les réactions chimiques, les réactions électrochimiques s'effectuent simultanément dans le sens de l'oxydation et de la réduction. L'équilibre d'une réaction électrochimique est atteint lorsque la vitesse d'une réaction est identique dans les deux sens. Dans ce cas, les courants associés à chaque demi réaction s'annulent et par conséquent, aucun courant net ne circule dans la pile. Pour la pile illustrée à la figure 1.1, le potentiel à l'équilibre peut être établi simplement en connaissant le potentiel standard V^0 de la réaction globale de la pile (V^0=1,23 V) et en assimilant l'activité des corps gazeux à leur pression partielle :

$$V^{eq} = V^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H2} P_{O2}{}^{1/2}}{P_{H2O}} \right) \qquad (1.9)$$

Dans la réalité les piles débitent du courant pendant leur utilisation, ce qui ne correspond plus à la situation d'équilibre décrite précédemment. À l'anode, la réaction électrochimique est déplacée dans le sens de l'oxydation et à la cathode, dans le sens de la réduction provoquant ainsi l'apparition d'un courant dans la pile. La présence d'un courant engendre des pertes qui réduisent le potentiel de la pile par rapport à sa valeur d'équilibre. Différents types de pertes peuvent se produire simultanément dont les plus importantes sont les surtensions d'activation et de concentration et les pertes ohmiques.

Les pertes ohmiques se produisent en partie dans l'électrolyte et les électrodes. De façon générale, pour un matériau de longueur L, de section S et caractérisé par une conductivité σ, la résistance rencontrée par le passage du courant est :

$$R = \frac{L}{\sigma S} \qquad (1.10)$$

La diminution de potentiel associée à cette résistance est donnée par la loi d'Ohm:

$$V = RI \qquad (1.11)$$

Dans le domaine des piles à combustible, on utilise fréquemment des expressions en terme de densité de courant j (mA/cm²) plutôt qu'en terme de courant. Le calcul des pertes associées aux résistances ohmiques nécessite donc l'introduction d'une résistance $r=R \cdot A$ qui correspond à une surface de A=1 cm² et dont l'unité est exprimée en kΩ.cm². L'équation (1.11) devient alors :

$$V = r \bullet j \qquad (1.12)$$

Par ailleurs, la conductivité ionique dans l'électrolyte est un phénomène activé thermiquement et varie suivant la loi d'Arrhénius [14] :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \qquad (1.13)$$

où σ_0 est un facteur pré-exponentiel, E_a correspond à l'énergie d'activation pour la diffusion, k est la constante de Boltzmann (1,38 x 10^{-23} J/°K) et T est la température en degrés Kelvin. Ainsi, une température d'opération élevée améliore la conductivité de l'électrolyte et diminue les pertes de la pile.

La surtension d'activation est reliée à la vitesse des réactions électrochimiques aux électrodes et est caractérisée par une accumulation ou un appauvrissement de charges aux interfaces qui déplacent le sens des réactions par rapport à la situation à l'équilibre. Pour les faibles densités de courant, la surtension d'une électrode est généralement représentée par la relation de Tafel, qui représente l'écart entre le potentiel d'une électrode à l'équilibre et son potentiel lorsqu'une densité de courant de j traverse sa surface [15] :

$$\eta = \frac{RT}{n\beta F}\log\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (1.14)$$

Dans cette équation, β est le coefficient de transfert de charge (généralement, $\beta = 0{,}5$). et j_0 correspond au courant d'échange, c'est-à-dire au courant associé à la réaction d'oxydation ou de réduction d'un couple d'oxydoréduction à l'équilibre. La surtension d'activation est présente tant à l'anode (η_a) qu'à la cathode (η_c).

Enfin, la surtension de concentration est reliée à l'approvisionnement en réactifs aux électrodes. Lorsqu'un courant circule dans la pile, les réactions électrochimiques consomment une partie des réactifs et forment des produits de réactions. Si les réactifs ne sont pas renouvelés rapidement aux sites de réaction ou si les produits de réactions ne sont pas évacués suffisamment, la variation de la pression partielle des gaz nuit au bon déroulement des réactions électrochimiques. La surtension de concentration cause une variation du potentiel à une électrode par rapport à sa valeur à l'équilibre qui est représentée de façon simplifiée par l'équation (1.15) :

$$\Delta V = \frac{RT}{nF}\ln\left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (1.15)$$

La densité de courant limite j_l est atteinte lorsque la consommation des gaz est égale à la vitesse maximale d'approvisionnement en réactif.

En regroupant en une seule équation tous les termes de pertes précédents, on obtient l'équation suivante qui exprime le potentiel de la pile en fonction de la densité de courant j qu'elle débite :

$$V(j) = V^{eq} - (\eta_a + \eta_c) - (R_{électrolyte} + R_{anode} + R_{cathode}) * j + \frac{RT}{nF}\ln\left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (1.16)$$

Le tracé des courbes $V(j)$ vs j d'une pile constitue la courbe de polarisation d'une pile et permet d'établir ses performances d'une pile de calculer la puissance maximale qu'elle peut fournir. La figure 1.2 ci-dessous donne l'allure de courbes de polarisation typiques de pile SOFC. De façon générale, la haute température d'opération de ces piles (environ

1000°C) favorise une cinétique rapide des réactions : par conséquent, les pertes par activation sont négligeables dans ce cas. Les pertes ohmiques dues à l'électrolyte constituent la principale cause de pertes retrouvées chez ces piles. Conformément à la loi d'ohm (voir équation 1.11), ces pertes correspondent à la zone linéaire observée à la figure 1.2. À titre comparatif, la figure 1.3 donne l'allure d'une courbe de polarisation typique d'une pile opérée à basse température (50-200°C). Cette courbe montre une région à basse densité de courant où les pertes par activation sont dominantes étant donné la cinétique lente des réactions à basse température.

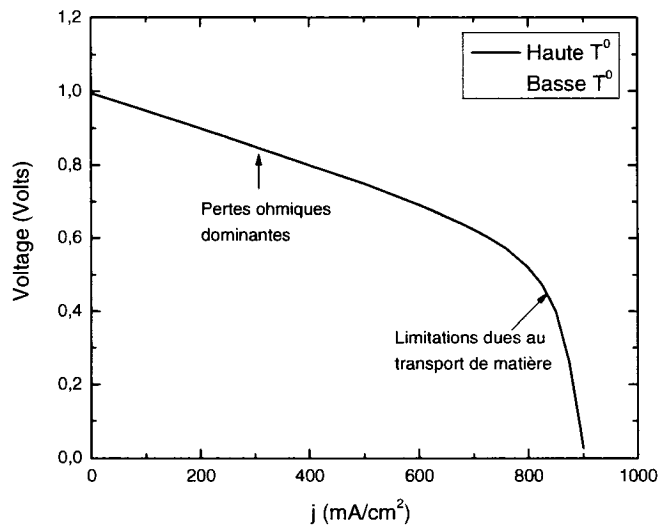

Figure 1.2 Courbes de polarisation typiques d'une pile SOFC

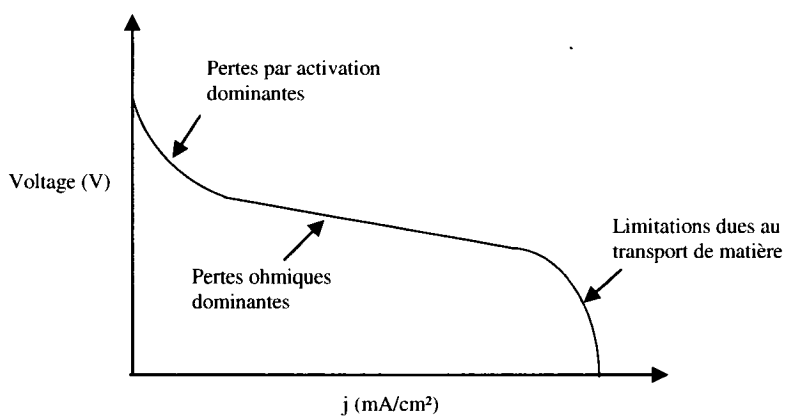

Figure 1.3 Courbe de polarisation typique d'une pile à combustible opérant à basse température (50-200°)

1.3 Piles à combustible à électrolyte d'oxyde solide

La démonstration de la première pile à combustible est généralement attribuée à William Grove en 1839 [16]. Sa pile était formée d'acide sulfurique dilué comme électrolyte et opérait à la température de la pièce. Cependant, une découverte semblable fut également rapportée par Sir Humphrey Davy en 1802 [17].

Les piles à combustible à électrolyte d'oxyde solide sont apparues plus tard avec la découverte des céramiques conductrices d'ions par Nernst en 1899 [18]. La première SOFC fonctionnant à 1000°C a été mise au point par Baur et Preis en 1937 à partir d'un électrolyte d'oxyde de zircone dopé 10% MgO ou 15% Y_2O_3 en masse, d'une cathode en Fe_3O_4 et d'une anode à base de fer ou de carbone [19]. Depuis ce temps, la technologie des piles SOFC a considérablement évolué et a mené au développement de matériaux mieux adaptés à ses conditions d'opération. On assiste actuellement à un intérêt grandissant pour cette technologie, comme en témoigne l'immense variété de travaux de recherches qui lui est consacrée. Comparativement aux autres types de piles, les SOFC comportent plusieurs avantages. Leur température d'opération élevée favorise une cinétique des réactions rapides et permet l'utilisation de catalyseurs à base de métaux non nobles peu dispendieux. De plus, elle rend possible le reformage interne d'hydrocarbures et offre une grande flexibilité dans le choix des combustibles. Aussi, les produits de réactions de la pile constituent une source d'énergie thermique de haute qualité pour la cogénération. En contrepartie, leur température d'opération élevée est à l'origine de problèmes de dégradation importante des matériaux de la pile : ceci sera discuté dans la section 1.3.3. Par ailleurs, l'état solide de tous les composants des piles SOFC constitue un autre atout qui permet d'éliminer plusieurs problèmes retrouvés avec d'autres piles comme celui de la corrosion qui affecte les piles dont l'électrolyte est liquide. Cet aspect ouvre également la voie à de nouvelles configurations de piles qui permettent d'améliorer leurs performances. Ce dernier aspect sera couvert plus en détail dans les sections 1.3.4.

À ce jour, les piles SOFC les plus avancées opèrent à 1000°C à partir d'un électrolyte formé d'oxyde de zircone stabilisé, d'une anode composite à base de nickel et d'une cathode faite de manganite de lanthane dopé.

1.3.1 Matériau classique d'électrolyte

Un matériau d'électrolyte doit répondre à plusieurs critères spécifiques pour son utilisation dans une pile SOFC. On recherche principalement :

- Une conductivité ionique élevée pour minimiser les pertes ohmiques de la pile.
- Une conductivité électronique faible, afin d'éviter un court-circuit interne.
- Une bonne stabilité chimique dans des environnements réducteurs et/ou oxydants.
- Une grande robustesse mécanique, car la pile est soumise à différentes contraintes dont les contraintes thermiques.
- Un faible coût des matériaux et de leur mise en forme.

Pour sa bonne conductivité pour les ions O^{2-} et sa grande stabilité en milieu oxydant et réducteur, l'oxyde de zircone stabilisé à l'yttrium est l'électrolyte le plus couramment utilisé dans les piles SOFC [20-22]. L'oxyde de zircone seul ne possède pas une conductivité suffisante pour être utilisé comme électrolyte. Aussi, sa structure atomique passe d'une phase monoclinique à la température de la pièce à une phase tétragonale à partir de 1170°C puis à une phase cubique au-delà de 2370°C, transitions auxquelles sont associés des changements importants de volume [20]. Par conséquent, l'oxyde de zircone est dopé avec des ions divalents ou trivalents (Ca^{2+}, Y^{3+}, Sc^{3+}) ce qui le stabilise dans sa phase cubique à partir de la température de la pièce jusqu'à sa température de fusion (2680°C). L'addition de ces dopants améliore également la conductivité ionique en créant des lacunes d'oxygène, puisque la valence des dopants est inférieure à celle des ions Zr^{4+}. Les ions oxygène diffusent dans le volume de l'électrolyte par ces lacunes. L'oxyde de zircone stabilisé avec 8% molaire d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) constitue l'électrolyte classique des piles SOFC. Il est souvent représenté par l'abréviation 8YSZ. Il s'agit du matériau qui offre le meilleur compromis parmi les

différents critères énumérés plus haut. Pour les piles supportées à l'électrolyte, une température d'opération de 1000°C est requise afin d'obtenir une bonne conductivité de 8YSZ.

1.3.2 Matériaux classiques d'électrodes

Tout comme l'électrolyte, les matériaux utilisés comme électrodes sont choisis en fonction de certaines propriétés indispensables au bon fonctionnement des piles :

- Activité catalytique : un matériau d'électrode devrait catalyser les réactions chimiques et électrochimiques appropriées. L'anode devrait favoriser la réaction d'oxydation du combustible (H_2 ou CO) et la cathode, celle de la réduction de l'oxygène. La catalyse chimique est importante lorsqu'il y a reformage interne du combustible (voir annexe 1 pour plus de détails à ce sujet).
- Conductivité électronique ou mixte : l'électrode sert au transport des électrons entre les sites réactionnels et les collecteurs de courant. Une bonne conductivité électronique est donc indispensable afin de minimiser les pertes ohmiques. Une conductivité mixte (ionique + électronique) est souhaitable pour étendre la zone de réaction électrocatalytique à toute la surface de l'électrode.
- Stabilité et compatibilité chimique : le matériau d'électrode ne doit pas réagir chimiquement avec l'électrolyte ou les matériaux d'interconnexion afin de conserver ses propriétés. De plus, il doit être stable dans une atmosphère oxydante ou réductrice selon le cas.
- Stabilité morphologique : le frittage des grains dû à la température d'opération élevée des SOFC réduit le nombre de sites réactionnels. Cet effet doit être minimisé puisqu'il mène à une réduction de la performance des piles à long terme.
- Coefficient d'expansion thermique : les coefficients d'expansion thermique des différents composants doivent être similaires afin de limiter les contraintes thermiques durant la fabrication ou l'opération des piles. Ces contraintes peuvent causer la fissuration ou la délamination des composants.
- Faible coût des matériaux et de leur mise en forme.

À l'anode, le nickel montre de bonnes performances pour l'oxydation électrochimique de H_2 ou CO. De plus, il s'agit d'un catalyseur efficace pour les réactions de reformage interne d'hydrocarbures à partir de la vapeur d'eau. Toutefois, son coefficient d'expansion thermique (CET) diffère de façon importante de celui du YSZ et ne peut être employé isolément comme matériau anode. Afin de contourner ce problème, du YSZ est ajouté au nickel pour former un cermet. L'ajout de YSZ à l'anode comporte plusieurs avantages [20,22] :

- Une diminution du CET de l'anode qui est davantage en accord avec celui de l'électrolyte.
- Formation d'un squelette de YSZ qui limite le frittage des grains de nickel durant l'opération de la pile. L'agglomération des grains de Ni est indésirable puisqu'elle réduit la surface active de l'électrode. Ce phénomène n'est toutefois pas complètement inhibé par la présence du YSZ et réduit les performances de l'anode sur de longues périodes d'utilisation.
- Le YSZ forme un réseau de conduction ionique qui augmente le nombre de points triples de l'électrode. Plutôt que de se situer uniquement à l'interface, les points triples s'étendent dans le volume de l'électrode.

La proportion relative des deux constituants du cermet est choisie de manière à assurer une conductivité électronique élevée tout en rapprochant le CET le plus près possible de celui de l'électrolyte. Le CET du Ni pur est de 1.6×10^{-6} K^{-1} alors que celui de 8YSZ est d'environ 1.0×10^{-6} [20]. Par conséquent le mélange de ces constituants donne un CET compris entre ces deux valeurs. Du point de vue de l'accord des coefficients thermiques entre le cermet et 8YSZ, la quantité de nickel devrait être réduite au maximum. Par contre, une bonne conductivité électronique requiert la présence d'une certaine proportion de nickel. Il existe un seuil minimal pour cette proportion à partir duquel la conductivité électronique du cermet augmente brusquement. Le seuil de percolation est atteint lorsque la quantité de nickel dans le

cermet est suffisante pour créer un réseau métallique continu. Celui-ci se situe à une proportion de nickel d'environ 30% en volume lorsque la taille des grains de Ni et de YSZ est semblable et varie en fonction de leur taille relative [23]. En pratique, une quantité de nickel supérieure à cette valeur est choisie, de l'ordre de 35% à 50% en volume.

L'élaboration d'un cermet qui démontre de bonnes performances doit rencontrer plusieurs critères [22] :

- Un bon contact entre les grains de Ni entraîne la formation d'un réseau métallique continu dans le volume de l'électrode et lui assure une bonne conductivité électronique.
- De façon similaire, un bon contact entre les grains de YSZ diminue la résistance à la conduction ionique dans le réseau de YSZ et augmente l'épaisseur de la zone active de l'électrode.
- Un contact intime entre les grains de YSZ et de Ni limite le phénomène de frittage des grains. L'utilisation de particules de faibles dimensions assure la formation d'une grande quantité de points triples.

Généralement, le cermet est fabriqué à partir d'un mélange NiO-YSZ réduit *in situ* sous atmosphère de H_2 pour obtenir le nickel métallique. Le choix du NiO comme constituant de départ pour la fabrication du cermet repose sur sa faible solubilité et sa réactivité pratiquement nulle avec YSZ lors du traitement thermique requis pour sa fabrication [24].Le processus de réduction entraîne une augmentation de la porosité du cermet puisque le volume occupé par les grains de Ni est inférieur à celui occupé par le NiO. Bien que la réduction du NiO n'endommage pas le cermet, l'augmentation du volume associée à la réoxydation du Ni, causée par des fuites d'oxygène dans le compartiment anodique, peut causer l'apparition de fissures dans le cermet [25]. La morphologie du cermet détermine en grande partie ses performances et sa durée de vie. Ses paramètres de fabrication ont été étudiés afin d'optimiser la microstructure de cette

électrode. La taille des grains et leur dimension relative influencent fortement la structure du cermet Ni-YSZ. Il est généralement admis que des grains de faibles dimensions favorisent la création de points triples dans l'électrode. De plus, dans le cas d'une distribution unimodale des grains du cermet, la taille des grains de YSZ devrait être semblable ou légèrement supérieure à ceux du nickel [26] pour établir un bon équilibre entre la conductivité électrique du cermet son adhésion à l'électrolyte lors du frittage. Brown et *coll.* suggèrent une température de frittage de 1300°C afin de consolider suffisamment le cermet tout en évitant l'agglomération des grains de NiO [27].

Différents travaux ont porté sur l'amélioration de la microstructure du cermet afin de minimiser le phénomène d'agglomération des particules de nickel. Itoh et *coll.* suggèrent une distribution bimodale des grains de YSZ [28]. Les grains massifs de YSZ forment des points d'ancrage pour la microstructure et les grains fins de YSZ favorisent la formation de points triples. Müller et *coll.* ont élaboré une anode multicouche où la composition en nickel et la taille relative des grains varient dans l'épaisseur de l'électrode [29]. La couche fonctionnelle située à l'interface avec l'électrolyte est constituée de grains de faibles dimensions afin de maximiser la densité de sites de réactions. La couche en surface est quant à elle riche en grains massifs de nickel pour optimiser la conductivité électrique de l'électrode. Il en résulte également une porosité élevée qui facilite la diffusion des réactifs et l'évacuation des produits de réaction. D'autres auteurs développent plutôt de nouvelles méthodes de fabrication du cermet pour contrôler certains aspects de sa microstructure. Une technique de pyrolyse par vaporisation, mis au point par Fukui et coll. a donné d'excellents résultats [30]. La structure de ce cermet, constitué de grains de nickel recouverts de YSZ, a démontré une excellente stabilité sur une période de vieillissement de 7200h à une température de 1000°C [31].

Dans les piles à combustible, les pertes par activation les plus importantes ont lieu à la cathode puisque la réaction de réduction de l'oxygène est généralement beaucoup plus lente que la réaction d'oxydation du combustible. Par conséquent, d'excellentes propriétés catalytiques sont recherchées à la cathode afin de minimiser ces pertes. À cet égard, plusieurs oxydes de type pérovskite ABO_3, dont la structure est schématisée à la figure 1.4, ont démontré des performances intéressantes.

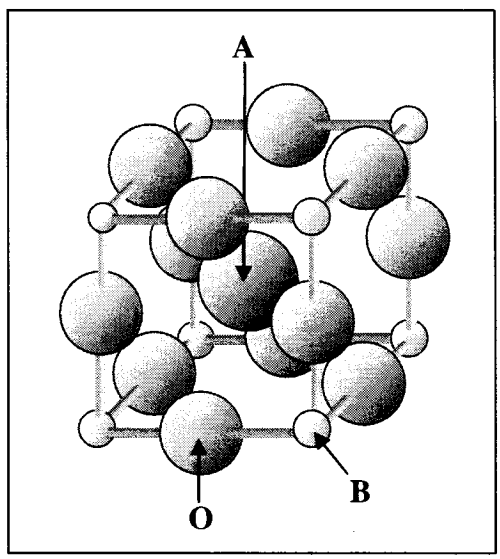

Figure 1.4 Structure pérovskite ABO_3

Des composés à base de $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ ou $LaFeO_3$ dont une partie des atomes du site A sont substitués par des atomes de terres rares comme Sr ou Ca se sont révélés de bons catalyseurs pour la réduction de l'oxygène [20]. Bien que les propriétés catalytiques de $LaCoO_3$ soient supérieures à celles de $LaMnO_3$, sa forte réactivité avec YSZ et son CET incompatible avec l'électrolyte ont limité son usage comme matériau de cathode à une température d'opération élevée. Les piles SOFC traditionnelles fonctionnant à 1000°C sont donc formées d'une cathode à base de $LaMnO_3$ dopé au strontium (LSM) [20,22]. Le dopage au strontium a pour effet d'améliorer la conductivité de $LaMnO_3$. Ce composé est identifié par la formule $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$, où x représente le degré de substitution en Sr et les indices y et δ témoignent de l'écart à

la stoechiométrie des atomes du site A et des atomes d'oxygène respectivement. Cette particularité propre aux structures pérovskites, exerce une influence sur les propriétés mécaniques, électriques et catalytiques du matériau [20,32,33]. Aussi, l'importance de l'écart à la stoechiométrie de l'oxygène est déterminée principalement par la température et la pression partielle d'oxygène [20,22].

La réactivité entre LSM et YSZ constitue l'un des problèmes majeurs rencontré avec ce matériau [34]. La formation de phases comme $La_2Zr_2O_7$ est observée lorsqu'il contient un excès de La par rapport au Mn. La présence de $SrZrO_3$ à l'interface cathode-électrolyte a aussi été observée lorsque le degré de substitution en Sr devient élevé [22]. La formation de ces phases survient lors de la fabrication ou pendant le fonctionnement des piles. Elles sont nuisibles au bon fonctionnement des piles étant donné leur faible conductivité. Un autre problème concerne la diffusion des atomes de Mn qui se produit rapidement à haute température [35]. Ce phénomène entraîne une modification de la morphologie de la cathode en plus d'influencer ses propriétés physiques et celles de l'électrolyte. Afin de limiter ces effets, le LSM déficient en La est recommandé et sa température de frittage doit être limitée à 1200°C [34].

1.3.3 Diminution de la température d'opération

La diminution de la température d'opération des piles SOFC constitue un axe de développement essentiel pour la mise en marché de cette technologie. Une température de 1000°C comporte de nombreux inconvénients qui peuvent être évités en opérant aux environs de 600°C-800°C. Tout d'abord, une température élevée impose le recours à des matériaux céramiques pour les différents composants du système tels les interconnexions, les joints d'étanchéité, les échangeurs de chaleurs, etc. Ces matériaux dispendieux sont les seuls suffisamment stables pour résister à de telles conditions. Toutefois, ils peuvent être remplacés par des matériaux moins coûteux comme l'acier si la température d'opération est diminuée de façon appréciable. Ensuite, elle nuit également à la stabilité à long terme des piles. À cet égard, le frittage des grains de

nickel du cermet et l'interdiffusion d'éléments entre les composants de la pile se produisent beaucoup moins rapidement à plus faible température.

Les problèmes associés à la réduction de la température des piles sont les suivants :

- Une diminution de la conductivité de l'électrolyte. Celle-ci varie de façon exponentielle avec la température comme l'indique l'équation (1.13). Les pertes ohmiques de l'électrolyte deviennent donc très importantes à plus faible température.
- Une diminution de la vitesse des réactions électrochimiques. Une cinétique de réaction plus lente augmente les pertes par activation associées à ces réactions.

Ces deux effets se traduisent par une diminution de la performance des piles. Différentes solutions ont été envisagées dans les laboratoires de recherche pour contourner ces problèmes :

- L'élaboration de piles avec des électrolytes déposés en couche mince.
- Le développement de nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolyte mieux adaptés aux températures d'opération visées.

Ces différentes approches sont expliquées en détail dans les sections 1.3.4 et 1.3.5.

1.3.4 Dépôt de l'électrolyte en couche mince

Les piles SOFC classiques de type planaire opérant à 1000°C sont fabriquées à partir d'un électrolyte d'une épaisseur de 100-200 μm sur lequel sont déposées successivement l'anode et la cathode. Ces piles sont dites supportées à l'électrolyte. Lorsque la température est diminuée aux environs de 600°C-800°C, la résistance ohmique de l'électrolyte s'accroît fortement, ce qui réduit le rendement de la pile. Afin de s'opposer à l'augmentation de cette résistance, l'épaisseur de l'électrolyte est réduite à quelques dizaines de microns. Dans ce cas, il n'est plus en mesure de supporter les autres composants de la pile. Par conséquent, une des électrodes joue le rôle de substrat sur lequel sont déposés successivement l'électrolyte et l'électrode opposée. Une telle pile est qualifiée de pile supportée à l'électrode. L'épaisseur du substrat varie généralement de 0.5-2 mm. Cette épaisseur importante se justifie par la porosité de

l'électrode qui en fait une structure délicate. Dans le cas des piles planaires, l'anode est communément choisie comme substrat étant donné sa robustesse mécanique, sa bonne conductivité et son faible coût des matériaux. La validité de ce concept a été démontrée à partir de piles faites de matériaux conventionnels qui ont été en mesure de générer des densités de puissance de l'ordre de 2 W/cm² à 800°C [36,37].

Le dépôt d'un électrolyte dense sur un substrat poreux constitue un défi important rencontré lors de la fabrication des piles supportées à l'électrode. Une couche dense est indispensable pour garantir l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique. Un bon contact entre l'électrolyte et les électrodes est non seulement indispensable pour prévenir la délamination entre les composants, mais aussi parce que les interfaces entre ces composants sont les zones les plus actives de la pile sur le plan électrochimique. Les différentes techniques de dépôt de l'électrolyte peuvent être classées en deux grandes catégories : les procédés en phase liquide et en phase vapeur [38]. La première consiste à mettre la poudre du matériau à déposer en suspension à l'aide d'un solvant auquel est ajouté différents additifs organiques (agent dispersant, agent liant, plastifiant, promoteurs de porosité, etc.). Après avoir déposé la suspension sur le substrat, le solvant est évaporé lors du séchage puis une étape de frittage assure la consolidation et la densification de la couche. Plusieurs techniques bien connues dans le domaine des céramiques ont été démontrées avec succès pour la fabrication d'électrolyte mince : *Tape casting* [38], *tape calendering* [38], *screen printing* [38], électrophorèse [38-40], pyrolyse par vaporisation (*spray pyrolysis*) [38,41,42]. Ces procédés ont l'avantage d'être peu dispendieux et de bien s'adapter à la production de masse. Cependant, ils s'appliquent plus difficilement à des substrats de forme complexes, comme c'est le cas pour les piles de type tubulaire. Des procédés en phase vapeur ont aussi été utilisés pour la fabrication de couches minces d'électrolyte. Des techniques comme la pulvérisation cathodique [38,43], l'ablation laser [38,44,45] et le dépôt par vapeur chimique (CVD) et électrochimique (EVD) [38] sont reconnues pour former des couches très denses et de bonne qualité. Toutefois, elles requièrent un

appareillage complexe et sont coûteuses. Pour cette raison, l'industrie s'oriente plutôt vers les procédés en phase liquide.

1.3.5 Nouveaux matériaux pour les températures d'opération réduites

Différents matériaux d'électrolyte et d'électrodes adaptés à des températures d'opérations réduites ont été mis au point. Cependant, aucun d'entre eux ne remplit simultanément tous les critères présentés aux sections (1.3.1) et (1.3.2).

Du côté de l'électrolyte, plusieurs matériaux montrent une conductivité ionique supérieure à celle de YSZ [46,47]. L'oxyde de cérium dopé au gadolinium (GDC) ou au samarium (SDC) a une conductivité ionique de l'ordre de $3x10^{-1}$ S cm^{-1} à 1000°C, alors que celle de YSZ est d'environ 10^{-1} S cm^{-1} à la même température [47]. Cependant, à haute température et dans l'atmosphère réductrice de l'anode, la conductivité électrique de l'oxyde de cérium dopé devient importante et crée un court-circuit interne. Un autre candidat potentiel est le gallate de lanthane dopé au strontium et au magnésium (LSGM) [47,48]. Toutefois, son usage est limité par sa forte réactivité avec le nickel de l'anode, ses mauvaises propriétés mécaniques et ses problèmes de stabilité à long terme causés par l'évaporation des atomes de gallium en atmosphère réductrice. Enfin, l'oxyde de zircone stabilisée au scandium (SSZ) est l'un des candidats les plus intéressants comme électrolyte [46-47]. La conductivité de ce matériau est optimale lorsqu'il est dopé 8% molaire en Sc_2O_3. Tout comme le YSZ, la conductivité ionique du SSZ décroît graduellement avec le temps étant donné sa structure métastable. Une meilleure stabilité est obtenue au détriment de la conductivité ionique en dopant avec 11% molaire de Sc_2O_3 et en ajoutant une faible quantité de Al_2O_3.

À l'anode, plusieurs travaux ont porté sur l'amélioration de la microstructure pour conserver de bonnes performances à une température d'opération réduite [49,50]. Toutefois, il existe une limite physique à l'augmentation de la quantité de points triples puisque la zone de contact entre les grains micrométriques de Ni et de YSZ ne peut

s'accroître indéfiniment tout en conservant une porosité adéquate. Pour contourner ces problèmes, une électrode devrait être constituée d'une seule phase et avoir une conductivité mixte afin d'étendre la zone de réaction sur toute sa surface. L'oxyde de cérium dopé [51,52] et les chromites de lanthane [53,54] sont quelques exemples de ce type d'électrode. En pratique, il est difficile d'obtenir une conductivité et des performances suffisantes avec ces matériaux, d'où l'utilisation de céramiques composites ou de cermets. Cependant, leur activation électrocatalytique est rendu possible par l'ajout d'une faible quantité de nanoparticules métalliques hautement dispersées comme Ru ou Ni [47,55]. Enfin, une autre alternative consiste à insérer une couche d'interface possédant une conductivité mixte entre l'électrode et l'électrolyte pour adapter les coefficients d'expansion thermique et diminuer la résistance d'interface associée aux réactions électrochimiques [56,57].

À la cathode, différents matériaux compatibles avec les températures intermédiaires de fonctionnement ont été envisagés. Plusieurs recherches ont porté sur le développement de composites de LSM/YSZ [58,59]. L'ajout d'électrolyte au matériau classique LSM étend la zone active de l'électrode dans son volume en créant un réseau de conduction ionique, ce qui accroît les performances de la cathode par rapport à celles du LSM utilisé seul [58]. Les problèmes de réactivité entre ces matériaux sont minimisés par une température d'opération réduite mais nécessitent un bon contrôle des paramètres de fabrication [59]. Des cathodes composites à base de LSM/GDC ont aussi démontré de bonnes performances dues à la conductivité mixte de l'oxyde de cérium dopé [60,61]. Plusieurs oxydes de type pérovskite comme $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ ou $(Sm,Sr)CoO_3$ ont été étudiés comme matériaux de cathode alternatifs [62-64]. Ces composés sont caractérisés par une conductivité mixte et une activité électrocatalytique très élevée pour la réduction de l'oxygène. Cependant, leur forte réactivité avec un électrolyte à base d'oxyde de zircone nécessite l'usage d'un matériau d'électrolyte comme l'oxyde de cérium dopé. Une autre solution consiste à introduire une mince couche de CeO_2 dopé entre l'électrolyte en YSZ et le matériau de cathode afin de prévenir les réactions entre ces deux composants [64].

1.3.6 Utilisation d'hydrocarbures comme combustible

En plus de la réduction de la température d'opération, le développement des piles SOFC s'oriente également vers l'utilisation de combustibles à base d'hydrocarbures. *A priori*, l'hydrogène pur semble être le combustible le plus avantageux puisqu'il possède une grande réactivité et son seul produit de réaction est l'eau. Cependant, pour plusieurs raisons pratiques, ce choix de combustible s'avère difficile. D'abord, son utilisation à grande échelle nécessite la mise en place de nouvelles infrastructures de distribution alors qu'elles sont déjà en place dans le cas des hydrocarbures. De plus, il n'existe encore aucune technologie reconnue et fiable pour le stockage de l'hydrogène. Enfin, les coûts de production de ce gaz sont élevés et viennent s'ajouter à ceux des piles. Par conséquent, l'utilisation directe d'hydrocarbures permettrait aux piles à combustible de répondre aux exigences du marché. À cet égard, les SOFC se démarquent par rapport aux autres types de piles par leur grande flexibilité dans le choix des combustibles et dans les diverses façons de les utiliser, comme par exemple par le reformage des hydrocarbures ou par l'oxydation directe de ceux-ci. Ces sujets sont couverts plus en détails dans l'annexe 2 à la fin de ce document.

1.3.7 Piles SOFC en chambre unique

Les piles à combustible SOFC dont il a été question jusqu'à présent fonctionnent en double compartiment. La configuration en chambre unique constitue une autre approche pour opérer de telles piles. Dans ce cas, les deux électrodes d'une pile sont plongées dans le même mélange gazeux du combustible et du comburant. Ce mode de fonctionnement repose alors sur la sélectivité des électrodes vis-à-vis des différentes réactions qui ont lieu dans la pile. Autrement dit, l'anode est active uniquement pour l'oxydation du combustible tandis que la cathode ne participe qu'à la réaction de réduction de l'oxygène. La figure 1.5 illustre le principe de fonctionnement d'une pile SOFC en chambre unique dans un mélange gazeux méthane-air.

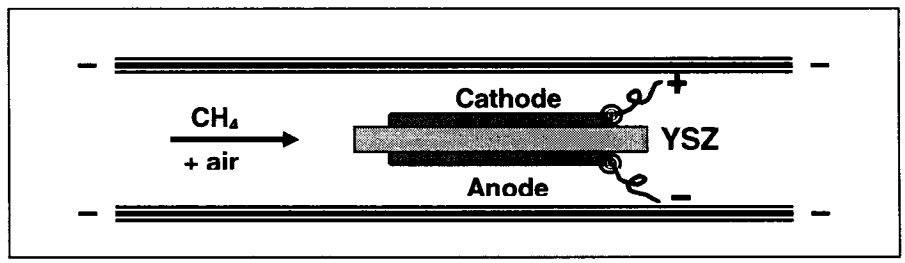

Figure 1.5 Principe de fonctionnement d'une pile SOFC en chambre unique

Les réactions souhaitées aux différentes électrodes sont représentées par les équations (1.17) à (1.20). Les réactions désirées à l'anode sont les suivantes :

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad (1.17)$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \quad (1.18)$$

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad (1.19)$$

La cathode ne devrait permettre que la réaction de réduction de l'oxygène :

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad (1.20)$$

L'anode catalyse la réaction d'oxydation partielle du méthane (éq. 1.17). Le CO et H_2 ainsi produits sont oxydés de façon électrocatalytique à l'anode (éq. 1.18 et 1.19). L'oxygène est réduit à la cathode (éq. 1.20). Une force électromotrice est induite dans la pile par la présence d'un gradient de l'activité de l'oxygène aux électrodes. Ce gradient est causé par la consommation de l'oxygène présent dans le mélange gazeux par la réaction 1.17 du côté de l'anode et par la sélectivité électrocatalytique de la cathode qui favorise la génération d'ions oxygène dans l'électrolyte au voisinage de cette électrode. Le fonctionnement de la pile est ainsi rendu possible par une sélectivité de l'activité catalytique et électrocatalytique des deux électrodes.

L'opération d'une pile en compartiment unique comporte de nombreux avantages comparativement à l'opération en double compartiment [65] :

- La simplification du système au niveau de l'étanchéité et de l'approvisionnement des électrodes en gaz.

- La possibilité d'utiliser un électrolyte poreux qui facilite l'approvisionnement en réactifs aux interfaces électrode-électrolyte et accélère l'évacuation des produits de réaction.
- Elle offre une grande flexibilité dans le design des piles. Elle permet notamment d'utiliser des piles unifaces où l'anode et la cathode sont placées sur un même côté de l'électrolyte.

En revanche, l'opération en chambre unique comporte de nombreux défis :

- La nécessité de développer des matériaux hautement sélectifs tant à l'anode qu'à la cathode, étant donné que la sélectivité des électrodes est responsable du fonctionnement de la pile.
- Risques d'explosion, puisque le mélange gazeux est constitué d'un gaz combustible et d'un comburant porté à haute température. Pour des applications pratiques, il s'agit d'opérer la pile hors des limites d'explosion du mélange gazeux.
- Rendement : le mélange gazeux du combustible et du comburant peut donner lieu à des réactions chimiques. Les réactifs qui réagissent ainsi ne participent pas aux réactions électrochimiques de la pile. Les réactions chimiques directes entre le combustible et le comburant ne génèrent aucun courant utilisable ce qui réduit le rendement de la pile. L'optimisation des conditions d'opération de la pile et la mise au point de nouveaux matériaux pour les composants de la pile constituent différentes approches envisagées pour améliorer les rendements en chambre unique. Idéalement, il serait souhaitable de pouvoir obtenir des rendements comparables à ceux obtenus en double compartiment.

Plusieurs réactions chimiques sont susceptibles de se dérouler dans un mélange gazeux combustible-comburant. Dans le cas du mélange méthane-air, on retrouve en plus de la réaction d'oxydation partielle diverses réactions d'oxydation alternatives entre l'oxygène et le méthane :

Réaction d'oxydation totale

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (1.21)$$

Autres réactions d'oxydation

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2 \quad (1.22)$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \quad (1.23)$$

Par ailleurs, une grande quantité de réactions sont susceptibles de se produire à partir des différents produits de réactions :

Réactions de vapo-reformage

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad (1.24)$$

Reformage à sec du méthane

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \quad (1.25)$$

Réaction de gaz à l'eau

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (1.26)$$

Réactions entre H_2, CO et O_2

$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O \quad (1.27)$$

$$CO + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO_2 \quad (1.28)$$

Enfin, d'autres réactions peuvent mener au dépôt de carbone :

Réactions de craquage du méthane

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (1.29)$$

Réaction de Boudouard

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (1.30)$$

Les réactions présentées ci-haut constituent les principales réactions retrouvées dans un mélange gazeux méthane-air mais plusieurs autres réactions sont possibles. Les réactions homogènes en phase gazeuse sont indésirables car elles sont difficiles à contrôler. Elles consomment par ailleurs de l'oxygène et réduisent sa concentration dans le mélange gazeux, ce qui peut affecter les performances de la cathode. Cependant, certaines réactions obtenues par catalyse hétérogène à la surface de l'anode sont désirables. Les réactions menant à la formation de CO et de H_2 sont souhaitées étant donné qu'elles produisent des molécules pouvant participer aux réactions électrochimiques de la pile (réactions 1.18 et 1.19). Les réactions menant à la formation de CO_2 ou de H_2O sont indésirables puisqu'il s'agit de produits d'oxydation totale qui

ne participent pas aux réactions d'oxydation électrochimiques de la pile. Il en résulte une diminution du rendement de la pile. Les réactions menant au dépôt de carbone sur l'électrode doivent être évitées puisqu'elles mènent à la désactivation graduelle de la pile. Ceci démontre bien la complexité d'opération d'une pile fonctionnant en chambre unique et illustre l'importance d'optimiser ses conditions d'opérations. En ajustant de façon appropriée la composition du mélange gazeux, la température d'opération de la pile, le débit des gaz et le mode d'écoulement des gaz au voisinage des électrodes, il est possible de favoriser les réactions menant à la formation de CO et de H_2 et de limiter les autres réactions indésirables.

L'idée d'opérer une pile en chambre unique a été proposée par Eyraud en 1961 sur la base d'observations expérimentales du phénomène de la sélectivité des matériaux d'électrode [66]. Quelques années plus tard, Van Gool a repris ce concept et a suggéré de l'appliquer à la fabrication de piles unifaces [7]. Par la suite, cette idée a été développée par différents auteurs, d'abord en 1981 par Louis *et coll.* [8] puis au début des années 1990 [67-69] sans pour autant qu'une pile débitant une densité de courant significative n'ait encore été mise au point. Ce n'est qu'en 1993 qu'Hibino *et coll.* ont fait la démonstration d'une pile à base d'oxyde solide fonctionnant en chambre unique capable de produire un courant significatif [5]. Cette première pile fabriquée à partir de Ni-YSZ/YSZ/Au a fonctionné à 950°C en atmosphère de méthane-air (CH_4 : O_2 = 2 : 1) et a fourni une puissance maximale de 2,4 mW/cm². Le rendement obtenu par la pile était faible mais suffisant pour valider le concept de la chambre unique. L'analyse de la composition des gaz par chromatographie en phase gazeuse à la sortie de chaque électrode a montré que le cermet Ni-YSZ est un catalyseur efficace pour l'oxydation partielle du CH_4 en H_2 et CO alors que la cathode en or est inerte pour cette réaction. Le potentiel en circuit ouvert calculé par la relation de Nernst à partir des pressions partielles d'oxygène à chaque électrode était semblable au potentiel mesuré. Cette observation a amené Hibino à suggérer que la f.e.m. générée par une telle pile est en grande partie attribuable au gradient de l'activité des ions d'oxygène entre l'anode et la

cathode. Le fonctionnement de cette pile a été approfondi et développé théoriquement quelques années plus tard par Riess *et coll.* qui ont souligné l'importance de la sélectivité catalytique des électrodes lors du fonctionnement des piles en chambre unique [70]. La forte surtension cathodique de l'or pour la réduction de l'oxygène a amené Hibino et son équipe à remplacer le YSZ par le cériate de baryum dopé à l'yttrium ($BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$). Cet électrolyte, qui possède une conductivité protonique, a contribué à améliorer de façon appréciable les performances des piles mais était sujet à une détérioration rapide en réagissant avec le CO_2 [71-73]. Asano et Iwahara sont donc revenus à des piles à base de YSZ dont le traitement en surface avec Pr_6O_{11} a considérablement réduit les surtensions aux électrodes d'or et de platine [74]. Ces auteurs ont expliqué ce résultat par la présence d'une conductivité électronique dans la couche superficielle qui étend la surface de réaction des électrodes et diminue la résistance associée au transfert d'électrons. Dans le même ordre d'idée, Hibino a démontré que l'addition d'oxyde de manganèse au YSZ et aux électrodes de platine et d'or donnaient des résultats supérieurs à ceux obtenus avec un simple revêtement de surface de Pr_6O_{11} [75]. Parallèlement, les possibilités offertes par la chambre unique ont été exploitées pour mettre au point les premières piles unifaces [85,86], un concept proposé antérieurement sur une base théorique par quelques auteurs [7,8].

L'étape suivante entreprise par Hibino a été d'adapter des matériaux d'électrodes conventionnels aux piles en chambre unique [6]. L'or à la cathode et le platine à l'anode ont été remplacés respectivement par $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ et le nickel. Le mélange gazeux enrichi en oxygène CH_4 : O_2 a généré une f.e.m de 795 mV à 950°C et la pile a atteint une puissance de 122 mW/cm^2. L'addition de 25% en poids de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ à l'anode et de 15% en poids d'oxyde de manganèse à la cathode a élevé le potentiel en circuit ouvert à 833 mV et la densité de puissance à 162 mW/cm^2 tout en contribuant à améliorer la stabilité de la pile. Aussi, la variation de l'épaisseur de l'électrolyte de 0,5 mm à 0,3 mm a augmenté la densité de puissance maximale à 204 mW/cm^2 [76]. Enfin, une nouvelle amélioration a été obtenue en ajoutant une couche interfaciale d'oxyde de

manganèse à chaque électrode pour atteindre 256 mW/cm² [77]. Selon les auteurs, cette couche favorise les réactions anodiques et cathodiques étant donné la valence mixte du manganèse qui lui confère des propriétés électrocatalytiques.

Une autre étape majeure a été franchie par Hibino en 2000 alors qu'il a diminué la température d'opération jusqu'à 350°C en opérant à partir de l'éthane et du propane, des hydrocarbures plus lourds que le méthane [78,79]. Cette incursion vers les basses températures est réalisée avec $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC20) comme électrolyte, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ à la cathode et le cermet Ni-SDC20 à l'anode. Le $La_{0.9}Sr_{0.1}Gd_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (LSGM) est aussi introduit comme électrolyte mais possède une moins bonne conductivité ionique que le SDC20. Malgré une si faible température d'opération, des densités de puissance de 101 mW/cm^2 et de 403 mW/cm^2 ont pu être enregistrées à 350°C et 450 °C respectivement avec un électrolyte de 0,15 mm d'épaisseur. Ces résultats remarquables sont attribuables à la nature des matériaux de la pile et des combustibles employés, des hydrocarbures plus lourds que le méthane comme l'éthane, le propane et le butane. Ces composés sont reconnus pour réagir fortement avec l'oxygène de l'air. Ces réactions sont très exothermiques et entraînent une augmentation de la température de la pile lors de l'introduction du mélange gazeux. Par conséquent, Hibino a proposé d'utiliser l'énergie thermique dégagée lors de ces réactions comme source de chaleur pour des applications à basse température [80]. À partir de ce point, Hibino a établi un suivi systématique de la surtempérature des piles par l'introduction de thermocouples à proximité des électrodes ou directement sur celles-ci. Avec le cermet Ni-SDC20, les essais réalisés avec le méthane à ces faibles températures ont été peu concluants étant donné la très faible réactivité de ce gaz en dessous de 600°C. L'addition d'une faible quantité de Pd à cette électrode a amélioré de façon marquée ses propriétés catalytiques pour l'oxydation partielle du méthane [81]. La pile SDC20-Ni-Pd / SDC20 / $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ a fourni des densités de puissance de 644 mW/cm^2, 467 mW/cm^2 et 269 mW/cm^2 à 550°C, 500°C et 450°C respectivement dans un mélange gazeux de méthane-air. Plus récemment, ce concept a été repris par Tomita et coll. qui

ont mis au point une pile pouvant opérer à des températures aussi basses que 200°C [82]. À cette température, une densité de puissance de 44 mW/cm² a été rapportée à partir d'une pile composée d'un électrolyte mince de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ et dont les propriétés catalytiques de l'anode ont été améliorées par l'ajout d'une faible quantité de Ru. L'étude de quelques paramètres des piles unifaces a aussi été menée avec les mêmes matériaux des réf. 78 et 81 et a démontré la possibilité de réduire les pertes ohmiques dues à l'électrolyte en réduisant la distance inter-électrode [9].

Les résultats publiés par Hibino sont restés longtemps sans vérification indépendante de son groupe. Une première tentative de Bay *et coll.* a été réalisée sans succès, leur pile ne fournissant qu'une puissance de 4 mW/cm² dans une atmosphère de méthane-air à 950°C à partir de matériaux déjà étudiés par Hibino [83]. Plus récemment, une équipe de Berkeley [84] a étudié une pile similaire à celle décrite à la ref.78 mais ses performances étaient considérablement inférieures à celle obtenues par Hibino. Leur travail a toutefois démontré l'importance de paramètres d'opération et de conception du système sur le comportement des piles tels la géométrie relative à l'écoulement du gaz, le débit du gaz et sa composition. Napporn *et coll.* de l'École Polytechnique de Montréal, sont les premiers à avoir apporté une confirmation des résultats d'Hibino à partir de matériaux conventionnels en opérant à une température de 800°C [12,13]. Bien que l'approche expérimentale soit sensiblement différente de celle proposée par Hibino, le travail de ce groupe a apporté quelques éclaircissements sur certains aspects négligés par le groupe japonais. Il met notamment en évidence l'importance de contrôler de façon adéquate la température réelle de fonctionnement de la pile et l'écoulement des gaz autour de celle-ci. Par ailleurs, ces auteurs ont également démontré la possibilité d'opérer des piles supportées à l'anode fabriquées à partir de matériaux classiques afin d'en améliorer les performances [13]. D'autres auteurs ont par la suite exploré l'utilisation de ce design de piles pour l'adapter à l'opération en chambre unique [85,86]. Suzuki *et coll.* ont rapporté une densité de puissance de 0,12 W/cm² à 600°C dans un mélange gazeux de méthane-air à partir de piles supportées à l'anode

constituées d'un cermet de Ni-YSZ à l'anode, d'un électrolyte en YSZ de 1-2 μm d'épaisseur, et d'une cathode en LSCF [97]. De plus, Zhan *et coll.* ont étudié l'opération de piles supportées à l'anode dans des mélanges gazeux de propane-air afin de déterminer les conditions d'opération stables sans dépôt de carbone sur le cermet de Ni-YSZ [98]. En plus d'adapter le design de piles supportées à l'anode à la chambre unique, d'autres auteurs cherchent à tirer profit des possibilités offertes par les piles unifaces. Une équipe coréenne a rapporté récemment le développement d'une méthode de mise en forme des électrodes par photolithographie afin d'obtenir un motif de peignes imbriqués l'un dans l'autre [10]. L'utilisation de cette technique avait également déjà été entreprise par Coïa en 2001 [87]. Des études théoriques ont également été menées par Fleigh *et coll.* afin d'optimiser les paramètres géométriques des électrodes des piles unifaces [11]. L'intérêt grandissant pour l'opération en chambre unique se traduit depuis quelques années par une quantité sans cesse croissante de travaux de recherches qui visent à amener cette technologie à maturité. En plus d'explorer différents designs des piles dans ce mode d'opération, plusieurs travaux sont orientés vers le développement de nouveaux matériaux ou vers la compréhension de son fonctionnement. À cet égard, Shao *et coll.* ont mis au point un matériau de cathode spécialement adapté aux conditions particulières de la chambre unique [88]. Par ailleurs, Napporn *et coll.* ont également cherché à mieux comprendre les principes de fonctionnement de la pile à l'aide de la spectrométrie de masse en étudiant l'importance des processus catalytiques par rapport aux processus électrocatalytiques qui y sont impliqués [89]

1.3.8 Méthodes de mise en forme des électrodes

Comme il a été mentionné auparavant, un des défis importants dans la réalisation du projet implique l'élaboration de méthodes de mise en forme des matériaux d'anode et de cathode pour obtenir un design de pile aux électrodes imbriquées tout en maintenant une distance inter-électrode d'environ 10 μm.

Des techniques simples en phase liquide comme l'épandage de barbotine, *spray painting* ou *screen-printing* consistent à faire passer en suspension la poudre du matériau, à la déposer sur un substrat puis à fritter la couche obtenue afin de consolider les grains. Ces techniques sont très populaires en milieu industriel étant donné leur simplicité, leur faible coût et leur adaptation facile à la production de masse. Toutefois, l'étape du frittage comporte certaines limitations étant donné les difficultés techniques qui accompagnent ce type de traitement thermique à haute température (contraintes thermiques, rétrécissement de la couche lors du frittage, réactions chimiques aux interfaces). Certaines techniques comme l'électrophorèse offrent une voie prometteuse pour la fabrication des piles tubulaires [39,40]. Ces techniques s'appliquent toutefois difficilement à la réalisation de motifs d'électrodes avec des dimensions de l'ordre du micron.

D'autres techniques en phase vapeur comme l'ablation laser [90,91] ou la pulvérisation cathodique [92-95] ont été développées en laboratoire pour la mise en forme de matériaux d'électrodes. Ces techniques mènent à la formation de couches très adhérentes qui ne nécessitent pas de frittage subséquent à haute température. Elles requièrent cependant un équipement coûteux et sont moins bien adaptées à la production de masse que les techniques en phase liquide puisque les taux de dépôt sont généralement assez faibles. Ces techniques ont l'avantage de pouvoir être combinées facilement avec d'autres techniques utilisées en microfabrication comme la photolithographie afin d'obtenir des motifs d'électrode avec des dimensions de l'ordre du micron.

CHAPITRE 2 – MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre présente la méthode expérimentale employée pour la réalisation de ce projet de maîtrise. Les étapes de fabrication des piles sont expliquées dans la première section. Les appareils et les montages utilisés pour leur caractérisation sont décrits dans la seconde partie. Plus spécifiquement, cette section inclut une description du banc d'essai qui a servi à la caractérisation électrochimique des piles. Elle présente également les principes de la microscopie électronique à balayage et de la spectrométrie à dispersion d'énergie. Celles-ci ont été utilisées pour l'observation de la microstructure des composants des piles et pour l'analyse de leur composition chimique.

2.1 Méthode de fabrication des piles étudiées

Une première partie de ce projet de maîtrise a porté sur l'étude du comportement de piles supportées à l'anode opérées en chambre unique. Ces piles sont développées et par la compagnie InDEC B.V. Elles représentent l'état de l'art de la technologie actuelle des piles SOFC. Elles sont constituées de Ni-YSZ/ YSZ / (La,Sr)MnO_3-YSZ dont l'épaisseur des différentes couches est d'environ 600, 10 et 60 μm respectivement. Des échantillons de 7x7 mm^2 ont été découpés à partir de ces piles et ont été testés dans le montage expérimental décrit à la section suivante.

Une seconde partie du travail a porté sur l'étude de piles unifaces fabriquées à partir de matériaux conventionnels : YSZ à l'électrolyte, un cermet Ni-YSZ à l'anode et LSM à la cathode. L'électrolyte (8YSZ) d'une épaisseur de 0,2 mm provient de Marketech. Des échantillons de 11x11 mm^2 ont été découpés à partir de celui-ci à l'aide d'une pointe de diamant et ont servi de substrats sur lesquels ont été déposées successivement l'anode et la cathode par la méthode de l'épandage de barbotine. Les différentes étapes de fabrication des piles par cette méthode sont présentées à la figure 2.1. Cette technique consiste à faire passer en suspension la poudre du matériau d'électrode puis à déposer

celle-ci sur le substrat de 8YSZ. La présence d'un masque lors de l'épandage permet d'exposer certaines zones spécifiques du substrat et de définir les motifs de l'électrode. Suite à l'épandage, une étape de frittage élimine le solvant et les additifs organiques présents dans la suspension et consolide la couche déposée.

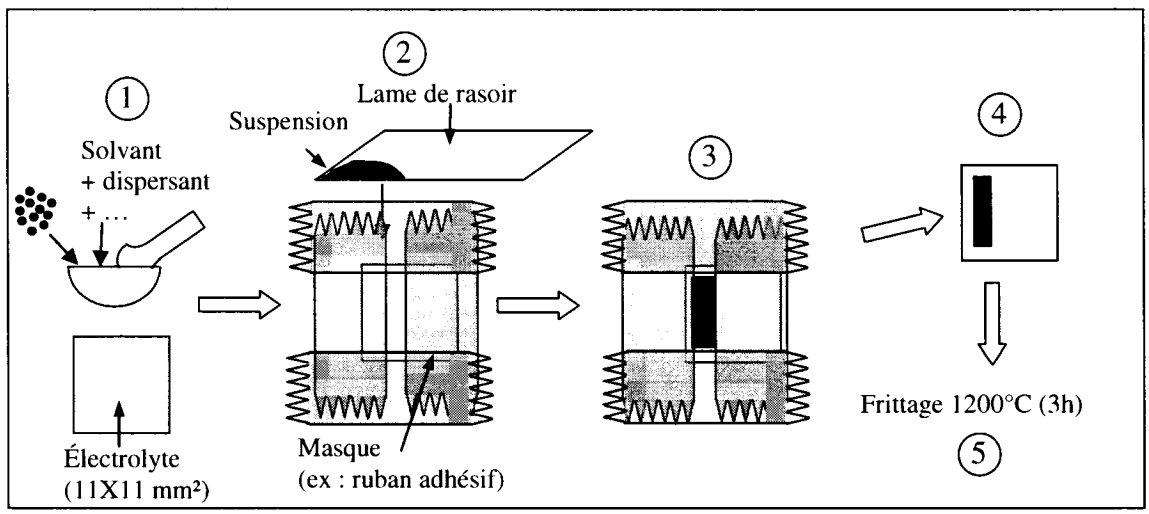

Figure 2.1 Étapes de fabrication d'une pile par la technique de l'épandage de barbotine

Quelques notions générales sont nécessaires à la compréhension de ce qui devrait être la formulation adéquate d'une suspension. Plusieurs éléments entrent dans leur composition :

a) un solvant
b) un déflocculant (dispersant)
c) un agent liant
d) la poudre à mettre en suspension

Le solvant est le plus souvent un liquide organique qui constitue le support liquide dans lequel est dissout le déflocculant et l'agent liant. Le déflocculant produit une réaction répulsive entre les particules et sert à maintenir celles-ci en suspension dans le liquide. Il est généralement ajouté de 0,5 à 1,5% en poids du solide. L'agent liant sert à maintenir la cohésion entre les particules, en particulier après l'évaporation du solvant. Il est ajouté jusqu'à 5% en poids du solide. Lors de l'élaboration de la suspension, le déflocculant est

ajouté avant le liant afin qu'il s'attache à la surface des particules. Cette action se produit de façon graduelle au cours du broyage qui accompagne la préparation de la suspension.

La stabilité d'une suspension se détermine par l'atténuation partielle voire complète du phénomène de sédimentation. La stabilité de la suspension dépend de plusieurs facteurs comme l'efficacité propre au déflocculant, le pourcentage suffisamment élevé de solides en suspension ou la viscosité du solvant. En plus de la qualité de la suspension, la réussite de l'épandage de barbotine dépend de l'étape du séchage. Tout défaut observé au séchage se retrouve encore après le frittage. Deux types de défauts principaux sont susceptibles de se produire. Le premier en est un de ravinement de la couche épandue, qui prend la forme de canaux de séchage à partir de la surface du revêtement. Une viscosité trop faible de la suspension ou une teneur insuffisante de celle-ci en solides pourrait en être la cause. Le second défaut s'observe pour les couches très minces, inférieures à 10 microns. Il prend l'allure d'une ségrégation de la poudre sous forme de microbulles à l'intérieur du revêtement. Une formulation adéquate de la suspension permet d'éviter ces défauts.

Les poudres de NiO et de 8YSZ employées pour l'élaboration de la suspension de l'anode ont été fournies respectivement par Baker et Performance Ceramics. Les proportions désirées de chaque constituant du cermet ont été broyées au pilon-mortier durant environ 5 minutes. Des compositions en NiO-YSZ de 55%-45% en masse (couche fonctionnelle) ou de 80%-20% en masse (revêtement de surface) ont été utilisées pour la fabrication de l'anode. L'étape du broyage assure une bonne dispersion entre les constituants du cermet et favorise la formation de points triples dans l'électrode. Par la suite, les éléments suivants sont successivement ajoutés en proportion définies pour constituer la suspenstion (le % en masse des constituants s'exprime relativement à la quantité initiale de poudre du matériau à déposer) : 1% de triton (agent dispersant), 30% de terpinéol (solvant) et 3% de polyvinyle butyrale. Après chaque ajout

d'un de ces composant, un broyage d'environ 5 minutes est effectué afin de bien l'intégrer à la suspension avant l'ajout du composant suivant.

La poudre $La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$ employée comme matériau de cathode provient de NexTech. Sa mise en suspension est réalisée selon une procédure identique à celle de l'anode excepté que le LSM pur est utilisé sans être mélangé avec 8YSZ.

Une fois la suspension préparée, l'électrolyte est masqué à l'aide de ruban adhésif pour n'exposer que les zones qui correspondent au motif de l'électrode à réaliser. Une certaine quantité de suspension est répandue sur le côté coupant d'une lame de rasoir qui permet de l'appliquer uniformément sur la surface après un seul passage. Par la suite, le ruban adhésif est retiré puis la couche est frittée. Chaque électrode est ainsi déposée puis frittée à tour de rôle en débutant par l'anode puisque que sa température de frittage est la plus élevée.

Les techniques de mise en forme des céramiques par voie liquide requièrent une étape de frittage afin de consolider les grains de la poudre en un matériau dense. Cette opération se déroule à haute température en dessous de la température de fusion du matériau traité. Durant le frittage, la réduction des énergies de surface des grains conduit à leur coalescence. Ce phénomène se traduit à l'échelle macroscopique par un rétrécissement de la couche et est influencé principalement par la nature du matériau traité, par la taille moyenne des grains, leur forme et leur distribution. Plusieurs facteurs doivent être pris en considération lors du frittage. Une bonne densification nécessite un traitement thermique fait à température élevée. Un contrôle adéquat de la température est important afin de limiter la formation de contraintes pouvant provoquer la fissuration de la couche. De plus, une température trop élevée peut donner lieu à l'apparition de réactions chimiques indésirables entre la couche frittée et son substrat. L'élaboration de couches très épaisses comporte plusieurs difficultés dues à l'apparition de contraintes en tension très importantes lors du frittage qui mènent à une déformation du système substrat-

couche comme l'illustre la figure 2.2. Les contraintes en compression se formant en surface de la couche peuvent devenir suffisamment importantes pour provoquer la formation de fissures si la couche est très épaisse. La contrainte maximale σ_m est reliée au rayon de courbure R du système substrat-couche, à l'épaisseur de la couche d et à son module d'Young E par la formule de Stoney [96] :

$$\sigma_m = \pm \frac{Ed}{2R} \qquad (1.23)$$

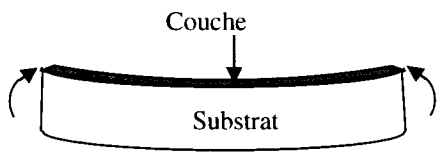

Figure 2.2 Déformation du système substrat-couche dont la couche est soumise à une contrainte en tension à l'interface

Le tableau 2.1 donne les détails du programme employé pour le frittage de l'anode des piles unifaces. Dans le cas de la cathode, le frittage s'effectue à 1200°C pour empêcher la formation de phases isolantes en réagissant avec l'électrolyte.

Tableau 2.1 Cycle de température employé pour le frittage des piles

Température	Durée	Commentaires
25°C → 150°C	10 min (env.10°C/min)	
150°C	1 h	Élimination des solvants résiduels
150°C → 800°C	2h45min (env.4°C/min)	
800°C	1h	Élimination des additifs organiques
800°C → 1250°C	3h45min (env.2°C/min)	
1250°C	3h	Frittage
1250°C → 800°C	3h45 (env.2°C/min)	
800°C → 25°C		Descente libre de la température du four

Enfin, la préparation des échantillons est complétée par le dépôt d'un motif quadrillé de lignes d'or de 100 um de largeur séparées par un intervalle de 1 mm. Ce motif est transféré en appliquant une pâte d'or (Heraeus C5450) à l'aide d'une spatule en

caoutchouc sur un masque en mylar dont les lignes ont été inscrites par laser. Ces lignes d'or servent à établir un bon contact électrique entre les électrodes et les collecteurs de courant (grilles d'or) du banc d'essai lors des tests de caractérisation électrochimique des piles.

2.2 Banc d'essai

La caractérisation électrochimique des piles a été réalisée à l'aide du montage expérimental schématisé à la figure 2.3, qui diffère sensiblement de celui retrouvé dans les publications d'Hibino. Le porte-échantillon usiné à partir d'un bloc de Macor confine le flux gazeux à proximité de la pile. Un débit d'azote enveloppant d'environ 700 SCCM autour de ce bloc assure l'évacuation rapide du mélange après qu'il ait réagit avec l'échantillon. Les deux tubes concentriques sont faits de quartz et ont un diamètre interne de 10,5 et 37 mm respectivement.

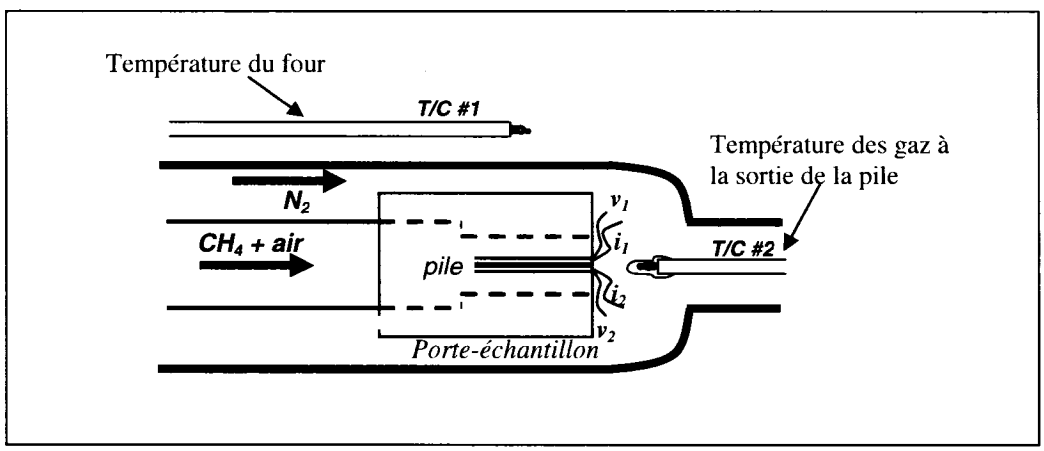

Figure 2.3 Schéma du montage expérimental pour la caractérisation électrochimique des piles

Lors de l'introduction de la pile dans le montage, les grilles d'or sont placées sur chaque électrode et sont maintenues en place par des plots usinés de chaque côté du porte-échantillon. Ces plots agissent également comme promoteurs de perturbation et conduisent à un régime turbulent d'écoulement du mélange gazeux autour des

électrodes. Chaque grille d'or est reliée électriquement aux instruments de mesure par des fils d'or supportés à l'aide de capillaires en alumine.

Les réactions exothermiques entre le méthane et l'oxygène sont susceptibles de modifier la température de la pile qui doit donc être suivie de façon continue durant l'expérimentation. En plus du thermocouple qui contrôle la température du four (T/C#1), un second thermocouple (T/C#2) est placé à la sortie des gaz de la pile. Il s'agit d'un thermocouple de type K supporté par un capillaire en alumine dont le diamètre des fils est de 0.25 mm. La jonction chaude du thermocouple est recouverte d'un ciment Aremco 570S afin d'éviter les réactions catalytiques avec le mélange de gaz.

Au cours des tests en pile complète, la température du four est d'abord amenée progressivement de 25°C à 800°C à un taux de 4°C/min en exposant la pile à une atmosphère d'azote. Par la suite, le cermet est réduit dans un mélange de méthane-air d'une composition volumique CH_4/O_2 (R_{MIX}) égale à 2 à un débit total de 350 SCCM. La réduction du cermet dans ces conditions se poursuit jusqu'à l'atteinte de la stabilité de la température des gaz de sortie mesurée par T/C#2 et du potentiel en circuit ouvert. L'air est simulé par un mélange de 80% vol. d'azote et de 20% vol. d'oxygène en volume. Le débit des gaz N_2, O_2 et CH_4 est contrôlé par des débitmètres massiques électroniques. Le débit d'azote enveloppant est contrôlé à l'aide d'un débitmètre à bille.

Les piles sont étudiées pour des compositions gazeuses variant entre $0,5 \leq R_{MIX} \leq 2$, des débits allant de 150 à 350 SCCM et à des températures nominales comprises entre 600°C et 800°C. La caractérisation électrochimique des piles est assurée par une charge électronique pilotée par ordinateur. Ce système permet d'imposer un courant et mesure simultanément le potentiel de la pile et la température des gaz de sortie (T/C#2). Les courbes de polarisation sont établies par incrément constant du courant pour des palliers d'une durée déterminée. Pour les piles unifaces, une résistance variable est reliée en série avec la pile. Elle permet d'établir des courbes de polarisation en mesurant

l'intensité du courant qui la traverse et le potentiel de la pile en modifiant la valeur de la résistance. Des multimètres sont utilisés pour la mesure du potentiel de la pile et du courant. Lorsque plusieurs séries de tests sont effectuées sur une même pile, la polarisation de la pile est effectuée périodiquement et comparée à une courbe de polarisation de référence afin de vérifier qu'aucun vieillissement de la pile n'affecte ses performances. À la fin des tests, la température du four est ramenée à la température de la pièce en exposant la pile à l'azote pour éviter des réactions avec l'atmosphère ambiant.

2.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation largement utilisée en recherche et en industrie pour observer la morphologie des matériaux. Elle consiste à balayer la surface à étudier au moyen d'une sonde d'électrons focalisés par l'intermédiaire d'un système de lentilles électrostatiques. Ce faisceau d'électrons primaires est généré le plus souvent par émission thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène ou d'une pointe de LaB_6 ou par émission par effet de champ à l'aide d'une fine pointe de tungstène. Les électrons sont accélérés vers l'échantillon par l'application d'une différence de potentiel de l'ordre de 1 kV à 35kV.

Lorsque le faisceau d'électrons primaires frappe la surface, plusieurs mécanismes d'interaction électrons-matières entrent en jeu : interaction coulombienne avec les noyaux incidents, ionisation des couches électroniques profondes, éjection des électrons de valence, excitation de plasmons, excitation de phonons, bremsstrahlung, etc. Le parcours des électrons primaires à l'intérieur de l'échantillon définit un volume d'interaction qui prend la forme d'une poire et dont la taille est influencée principalement par l'énergie du faisceau incident, le numéro atomique de la cible et l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface. Les interactions donnent lieu en particulier à l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés de la surface de

l'échantillon. Ces deux types d'électrons sont utilisés pour les modes d'imagerie en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés respectivement. Les électrons secondaires proviennent des collisions entre les électrons du faisceau primaire et les atomes de la cible qui éjectent des électrons de leurs couches périphériques. Ces électrons sont peu énergétiques et sont produits sur une couche superficielle d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Le coefficient d'émission des électrons secondaires Δ_α (le nombre d'électrons secondaires émis par électron primaire incident sur l'échantillon) est peu influencé par la composition chimique de la cible et dépend plutôt de l'angle d'incidence α du faisceau par rapport à la normale à la surface, comme le montre l'équation suivante :

$$\Delta_\alpha = \Delta_{\alpha=0} / \cos\alpha \qquad (2.1)$$

Dans cette équation, $\Delta_{\alpha=0}$ est le coefficient d'émission des électrons secondaires pour un faisceau électronique incident perpendiculaire à la surface. Par conséquent, l'imagerie en électrons secondaires fournit de l'information sur la topographie de surface.

Les électrons rétrodiffusés sont produits lorsque des électrons du faisceau primaire ressortent de l'échantillon après avoir été déviés de leur trajectoire initiale suite aux collisions élastiques et inélastiques qu'ils subissent dans le matériau. Le coefficient d'électrons rétrodiffusés η détermine la fraction d'électrons primaires qui sont rétrodiffusés et dépend principalement du numéro atomique de la cible et de l'angle d'incidence du faisceau primaire relativement à l'échantillon :

$$\eta = \frac{1}{(1+\cos\alpha)^{\frac{9}{\sqrt{Z}}}} \qquad (2.2)$$

L'imagerie en électrons rétrodiffusés est donc utilisée pour obtenir de l'information de nature chimique ou topographique de la surface de l'échantillon.

Lors de l'observation en électrons secondaires ou rétrodiffusés, le contraste de l'image est engendré par la différence du signal généré par le détecteur entre deux points d'analyse distincts à la surface de l'échantillon. Le contraste obtenu est directement relié au nombre d'électrons secondaires ou rétrodiffusés générés en chaque point de l'échantillon.

2.4 Spectrométrie à dispersion des énergies

Le système de microscopie électronique à balayage peut également être utilisé pour mener des analyses chimiques qualitatives ou quantitatives de la surface d'un échantillon. Lorsqu'un électron du faisceau incident possède une énergie cinétique suffisante, il peut causer l'ionisation d'une couche profonde d'un atome de la cible. Au cours de la désexcitation de l'atome, un électron d'une couche périphérique peut subir une transition vers l'orbitale vacante en émettant un rayon X caractéristique qui est fonction de la différence d'énergie entre l'état électronique initial et final. La quantité de rayons X générés par chaque élément est proportionnelle à sa concentration dans la zone analysée. La concentration relative des éléments présents est établie à l'aide d'un spectre qui indique l'intensité des rayons X détectés en fonction de leur énergie. Cependant, différents facteurs influencent l'intensité des rayons X émis par un échantillon, ce qui complique l'analyse : courant de la sonde électronique, numéro atomique des éléments étudiés, tension d'accélération du faisceau électronique, phénomènes d'absorption des rayons X et de fluorescence au sein de l'échantillon. Par ailleurs, le signal généré est relié aux spécificités du détecteur : angle solide de détection, position du détecteur relativement à l'échantillon, présence d'artefacts de détection comme ceux reliés à la contamination de surface du détecteur, etc. Pour cette raison, l'analyse quantitative est menée en utilisant un standard dont la composition est bien connue et qui se rapproche le plus possible de celle de l'échantillon à étudier. Le spectre obtenu à l'aide du standard permet d'établir des facteurs de correction pour le spectre de l'échantillon à étudier. Il

est donc très important lors des analyses de conserver les paramètres expérimentaux constants lorsque plusieurs spectres sont comparés.

CHAPITRE 3 - PERFORMANCE AND AGEING OF AN ANODE-SUPPORTED SOFC OPERATED IN SINGLE-CHAMBER CONDITIONS

Dans ce chapitre est reproduit un article soumis au *Journal of Power Sources* qui traite du fonctionnement des piles supportées à l'anode opérées en chambre unique. L'effet de la composition du mélange gazeux, du débit des gaz et de la température du mélange gazeux sur les performances et la stabilité des piles supportées à l'anode est examiné en détail.

3.1 Authors

X. Jacques-Bédard[a], T.W. Napporn[a*], R. Roberge[b] and M. Meunier[a]

[a] Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3A7, Canada

[b] Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes (Québec) J3X 1S1, Canada

3.2 Abstract

Anode-supported cells made of conventional materials were tested in single-chamber conditions under various CH_4/air gas mixtures. Methane-to-oxygen ratio (R_{MIX}) and nominal temperature between 600°C and 800°C both affect the performance of the cell. At a flow rate of 350 SCCM, maximum values of power density (260 mW/cm^2) and cell voltage (1,05 V) were obtained for $R_{MIX} = 2$ at 800°C. However, short term ageing experiments show that the stability of the cells depends on R_{MIX} as well as the flow of current. Scanning electron micrographs reveal some important changes in anode

[1] Corresponding author : teko.napporn@polymtl.ca,
Fax: +1 514 340 32 18

microstructure close to the fuel inlet that may be assigned to the volatilization of the nickel contained in the Ni-YSZ cermet.

3.3 Article

3.3.1 Introduction

Single-Chamber Solid Oxide fuel cell (SC-SOFC) where both electrodes of a cell are exposed to a uniform mixture of fuel and air is an alternative approach to the more traditional fuel cell configuration where the anode and the cathode components are placed in separate compartments. SC-SOFCs should lead to significant cost reduction of stack manufacturing by eliminating the sealing processes and simplifying the gas distribution over the individual electrodes. As for the more traditional high temperature cells, they may be exposed to various fuels [79,80]. In all cases, their working principle is based on the selectivity of the electrodes towards the fuel and the air. In methane-air mixture for example, the anode should be active towards the partial oxidation of methane (Eq. 3.1) as well as the electrochemical oxidation of CO (Eq. 3.2) and H_2 (Eq. 3.3) thus produced :

$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad (3.1)$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \quad (3.2)$$

$$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^- \quad (3.3)$$

Moreover, the cathode should favour the electrochemical reduction of oxygen (Eq. 3.4).

$${}^3/_2O_2 + 6e^- \rightarrow 3O^{2-} \quad (3.4)$$

Oxygen consumption at the anode (Eq. 3.2 and 3.3) generates a gradient of the oxygen ion activity between the two electrodes which induces the build up of an electromotive force.

However, the electrochemical behavior of a methane-air mixture at elevated temperature is not as simple as the picture given above. Indeed, many other chemical reactions may occur between the chemical products and the reacting components of Eq. 1. Moreover, dynamic phenomena such as oscillatory reactions and temperature waves have been reported during the partial oxidation of methane for the production of synthetic gas (syngas) over nickel-containing catalysts [97,98]. Also, no agreement has been reached yet concerning the reaction pathway of the partial oxidation of methane, whether occurring in one step [99] or in sequential steps [100]. Suitable conditions of temperature, gas composition and flow rates should be determined that lead to high CO and H_2 selectivity on the anode side while avoiding carbon deposition reactions (Eq. 3.5 and Eq. 3.6) on the catalyst surface:

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (3.5)$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (3.6)$$

Our previous works have shed some light onto the above mentioned conditions [12,13]. For instance, materials used for current collectors, such as platinum, may exhibit a strong catalytic activity towards methane [12] and should be avoided for understanding the roles and effects of anode materials. Also, a precise evaluation of the true cell temperature is essential for measuring cell performance since overheating as high as 35°C have been recorded resulting from the exothermic reactions involved in a methane-air mixture [13]. Moreover, some preliminary investigations have shown that state-of-the-art anode-supported cells made of conventional materials could provide good performance when operated in a single-chamber [13]. In double-compartment configuration, this type of cells provides high performance at reduced temperature for a range of fuels including hydrocarbons [36,37]. They are now receiving attention from several groups studying the single-chamber design [85,97,98]. Because of the complexity related to cell operation in a fuel-air mixture, many operating parameters remain to be clarified in order to reach optimal performance and stability. Due to the numerous reactions involved in the single-chamber configuration, the fuel-to-oxygen

ratio is suspected to have a major impact on the overall cell behaviour. This is supported by the recent work of Stefan et al. who emphasize the strong influence of the gas composition on SC-SOFC performance [84]. In this work, the R_{MIX} ratio is systematically investigated and related to the anode-supported cell performance and ageing.

3.3.2 Experimental

Experiments were carried out in methane-air mixtures using anode-supported cells purchased from InDEC B.V. (batch #KS2A040126). They are made of conventional materials, i.e. a Ni/YSZ cermet as the anode, a 8YSZ electrolyte and a $(La,Sr)MnO_3$ cathode with layer thicknesses of about 600 μm, 10 μm and 60 μm respectively. Coupons of 7X7 mm^2 were cut out from larger cells and tested in our experimental set-up, which as been described extensively in ref. [12,13]. Previous to cell operation, reduction of the cermet is carried out at a nominal temperature of 800°C, a methane-to-oxygen ratio (R_{MIX}) equal to 2 and flow rate of 350 SCCM. Testing was performed at nominal temperature between 800°C and 600°C and at R_{MIX} ranging from 2 to 0,5. Polarization curves are recorded using an active current sink, and the voltage is monitored through reference wires exiting from the cell.

Due to the exothermic nature of the reactions involved between methane and air in the reactor, cell temperature may depart from its nominal value upon introduction of the gas mixture. A special attention is thus given in our experimental set-up to closely follow the actual cell temperature. As in our previous work [13], in addition to the thermocouple that controls the furnace temperature, a second thermocouple located just in front of the cell is used to monitor the exhausted gas temperature. This type K thermocouple is made of a fine gauge, 0,01 inch in diameter, supported by a thin alumina capillary. The hot junction is lightly coated with an Aremco 570S cement to prevent any catalytic effect with the reactive mixture. Cell temperature departing from their nominal value upon introduction of the gas mixture is recorded for various methane-air mixtures at 800°C.

Scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi model S-4200 equipped with a field emission gun) was used to observe the morphology of the electrodes. The chemical composition of the anode following cell exposition to the reactive mixture was determined by energy dispersive x-ray (EDX) microanalysis.

3.3.3 Results and Discussion

The effect of the gas composition on the open circuit voltage, E_{OC}, is presented in Figure 3.1. A maximum value of Eoc = 1,05 V is obtained in methane-rich mixture at 800°C. A general tendency is observed at any furnace temperature in which E_{OC} gradually decreases as R_{MIX} is lowered. This trend is followed until a sudden drop occurs at $R_{MIX} = 0,5$ due to the cermet reoxidation. Between R_{MIX} equal 0,625 and 1,5, a slight increase of E_{OC} is also measured as the temperature is decreased from 800°C to 600°C. However, this tendency is not always met for methane-rich mixtures. At $R_{MIX} = 2$ for example, E_{OC} decreases as the temperature is lowered which may imply that carbon deposition is favoured at reduced temperature. This hypothesis is supported by the work of Zhan et al. [86] who studied propane-oxygen-argon mixture in slight excess of oxygen compared to the stoichiometric value expected from the partial oxidation reaction. Indeed, their thermodynamic calculations show that carbon deposition is starting to occur at 733°C and that the amount of deposited carbon is rising until a constant level is attained at much lower temperature. Cell performances have been studied in various gas compositions. Voltage-current density (E-j) characteristics of the cells are shown in Figure 3.2. Straight curves are observed at $R_{MIX} = 2$ and $R_{MIX} = 1,5$. However, decreasing R_{MIX} below 1,5, results in the appearance of diffusion-like phenomena at higher current densities. In oxygen-rich mixtures, this behaviour could be due to the higher formation of the total oxidation products H_2O and CO_2, which do not participate in the electrochemical reactions of the cell. We have recently confirmed this through real-time Mass Spectrometry measurements [89].

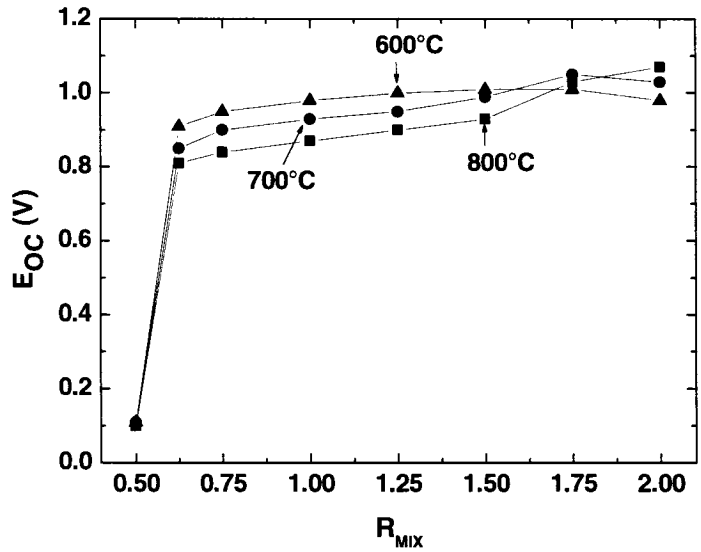

Figure 3.1 Open circuit voltage E_{OC} as a function of R_{mix} at nominal temperatures T = 600°C, 700°C and 800°C and gas flow rate of 350 SCCM

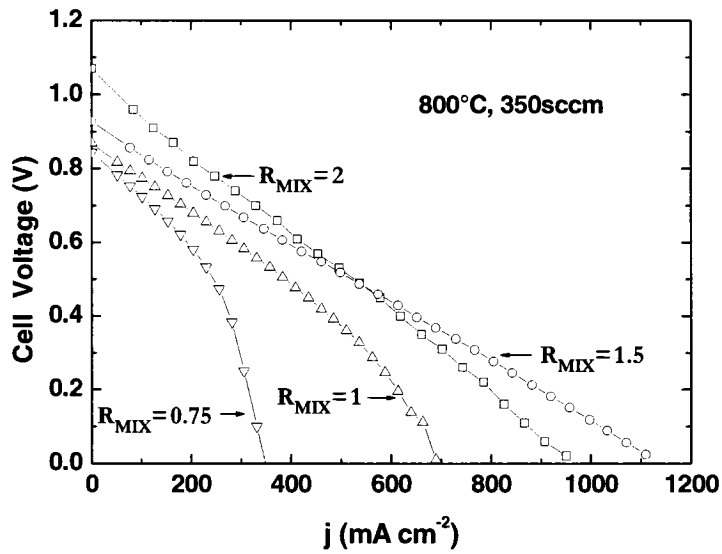

Figure 3.2 E-j curves measured at a furnace temperature of 800°C with a gas flow rate equal to 350 SCCM for various R_{MIX}

The comparison of the cell performance should take into account the true cell temperature which may depart from its nominal value due to the exothermic reactions of

the methane-air mixture. The actual cell temperature is strongly influenced by the gas composition as shown in Figure 3.3. Our previous work has demonstrated that the heat evolved is related to the fuel oxidation reactions catalyzed by the Ni-YSZ cermet [12]. In Figure 3.3, ΔT corresponds to the difference between the outlet gas temperature measured after full stabilization and the furnace temperature. The inset of Figure 3.3 is an example of the outlet gas temperature variation after the gas mixture has been introduced into the reactor. Since the reading thermocouple is not in direct contact with the cell, the actual cell temperature may depart from that measured. However, these measurements are useful for comparing the heat evolved in various gas compositions. The highest exhausted gas overtemperature is measured in the range $1{,}5 \leq R_{MIX} \leq 2$. Thus, the better performance observed in methane-rich mixtures in Figure 2 may also be assigned to a higher operating temperature. However, the overtemperature measurements of Figure 3.3 are not in accordance with the higher potential heat of reaction available in oxygen rich mixtures. As was observed before, mostly total reoxidation of the Ni cermet occurs at $R_{MIX} = 0{,}5$. From there and until a value of $R_{MIX} = 1{,}5$, similar arguments may be taken into account to suggest a decrease into the availability of the catalytic surface area. Moreover, Zhang et al. [97] reported that oxygen is competing with methane for adsorption sites on nickel surface and that excess oxygen has an inhibitory effect on the partial oxidation of methane. In our conditions, $R_{MIX} = 1{,}5$ corresponds to a threshold value below which the catalytic effect of the anode is hindered by the presence of excess oxygen.

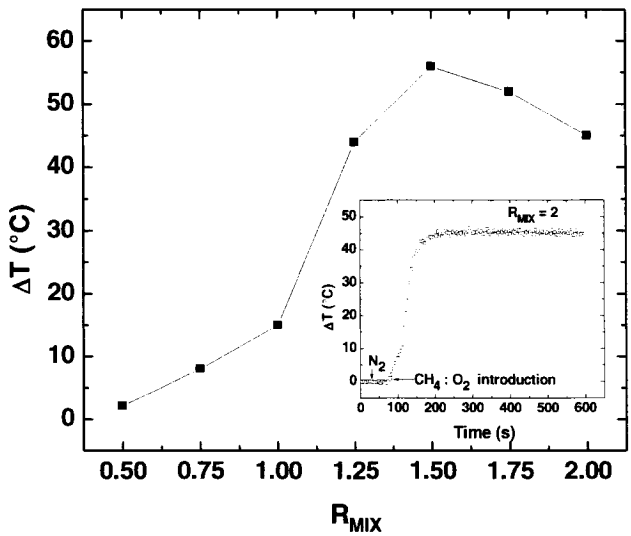

Figure 3.3 Overheating of the outlet gas for various R_{MIX} under a gas flow rate equal to 350 SCCM. Nominal temperature is 800°C

The maximum power density P_{MAX}, measured from the discharge properties of the cells under the various gas compositions and furnace temperature examined here is represented in Figure 3.4. For the whole range of temperature investigated, P_{MAX} is nearly constant for R_{MIX} comprised between 1,25 and 2. Values of about 260 mW/cm^2, 180 mW/cm^2 and 100 mW/cm^2 have been obtained at the nominal temperature of 800°C, 700°C and 600°C, respectively. For $R_{MIX} = 2$ and T = 800°C, the maximum power density of 260 mW/cm^2 corresponds well to that obtained in our previous work [13]. However, the performance at R_{MIX} close to 1 is clearly lower than the 360 mW/cm^2 obtained in similar conditions [13]. This may be explained by a different batch of cells used in the present study. The actual power densities are also less than the 280 mW/cm^2 and 210 mW/cm^2 reported by Nammensma et al. [101] at 700°C and 650°C for InDEC cells operated in double-compartment under humidified hydrogen. However, their cells were exposed to a much higher flow rate of 700 SCCM compared to the 350 SCCM used here. Moreover, under single-chamber conditions, the fuel is not directly oxidized during the electrochemical processes but is rather generating the reacting H_2 and CO species through the partial oxidation of methane.

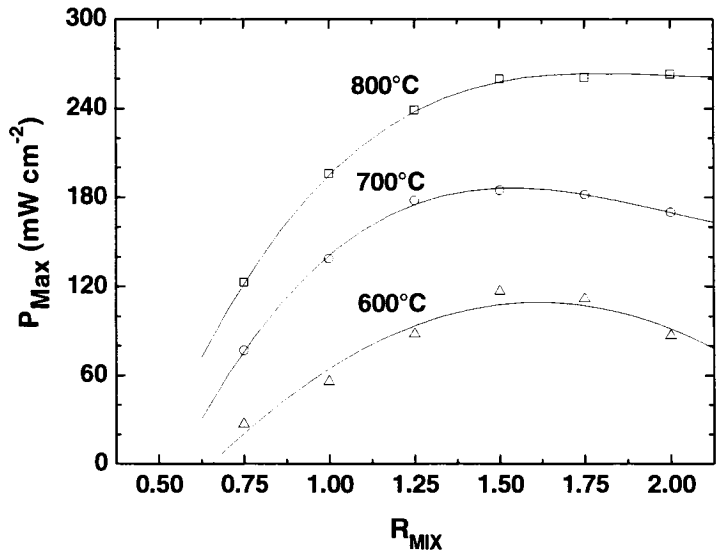

Figure 3.4 Maximum power densities at various furnace temperatures and R_{MIX} under a flow rate of 350 SCCM

The open circuit cell voltage variations over a 72 hours period under various gas compositions are illustrated in Figure 3.5. The best stability is obtained at $R_{MIX} = 2$. It is however decreasing at $R_{MIX} = 1{,}5$ or $R_{MIX} = 1$ where stronger variations in the measured signals are observed. At the reduced time scale of Figure 3.6, these variations of E_{OC} correspond to an oscillatory behaviour with a period of about 20 s at $R_{MIX} = 1$. Similar oscillations are observed for $R_{MIX} = 0{,}63$ in Figure 3.5 whose period is more than 10 hours. The oscillatory behaviour of E_{OC} could be due to oxidation and reduction cycles ongoing on the nickel surface which proceeds at a speed that depends on the oxygen concentration of the gas mixture.

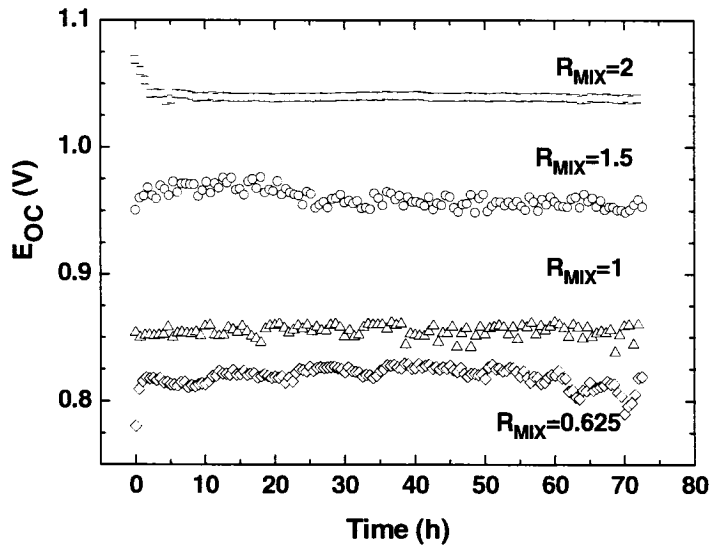

Figure 3.5 Cell ageing at open circuit potential at furnace temperature of 800°C at various R_{MIX} and under gas flow equal to 350 SCCM

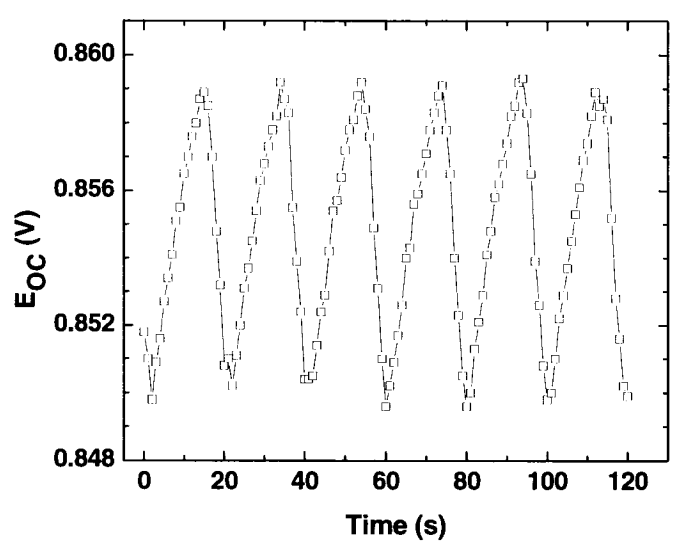

Figure 3.6 Evolution of $E_{OC}(t)$ at reduced time scale after ageing for 72 hours at R_{MIX}=1

These events may have an effect on the superficial heterogeneous reactions that involve the fuel oxidation. In order to better evaluate the effect of cell ageing, polarization curves have been measured before and after the test. As shown in Figure 3.7, cell

performance is nearly unchanged after 72 hours exposure at $R_{MIX} = 2$ in open circuit conditions. However, a clear degradation of the performance is observed after ageing at $R_{MIX} = 1$. Similar curves have been obtained for $R_{MIX} = 1{,}5$ and $R_{MIX} = 0{,}63$.

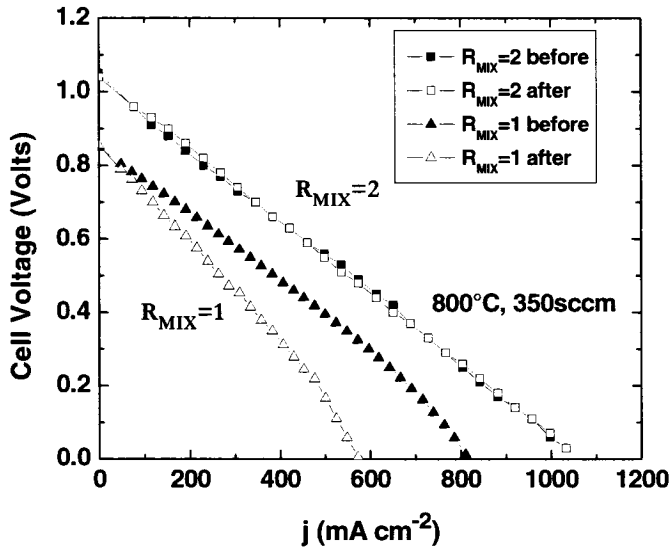

Figure 3.7 Cells performances before and after ageing test at furnace temperature of 800°C and 350 SCCM

Post-examination of the cells led to the observation of an extensive degradation of the anode near the fuel inlet for $R_{MIX} < 1{,}5$. In this region, a white stripe less than 0,5 mm wide was visible to the naked eye while the region near the fuel outlet remained unaffected and presented a metallic aspect. For the cell aged at $R_{MIX} = 1$, the microstructure of the anode observed by SEM near the electrolyte interface shows an increasing porosity close to the fuel inlet (Figure 3.8a) in comparison to that near the fuel outlet (Figure 3.8b). This increased porosity is observed throughout the whole thickness of the electrode in the whitened areas. For the cell exposed to a $R_{MIX} = 2$ gas mixture, the microstructure is not affected by the test over the entire surface of the anode and closely resembles that of Figure 3.8b along its whole length.

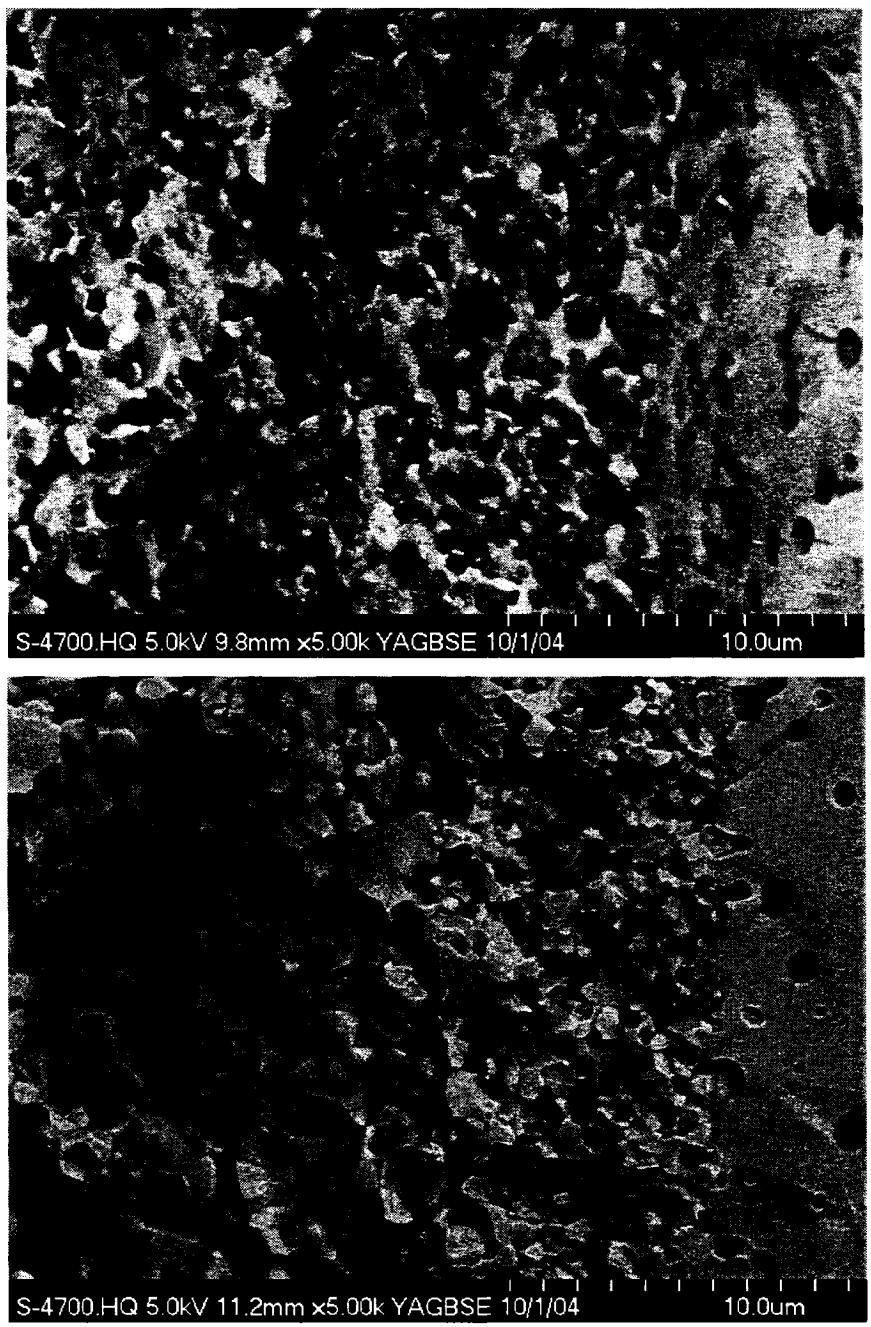

Figure 3.8 Post-mortem of anode supported cell : cross section view of the anode-electrolyte interface near the fuel inlet (Figure 8a,top) and fuel outlet (Fig.8b, bottom) after 72 hours ageing at furnace temperature of 800°C, 350 SCCM and R_{MIX}=1

In Figure 3.9, the EDX spectra recorded along various positions of the anode-electrolyte interface for the cell exposed to a R_{MIX} = 1 gas mixture indicate a decrease of the nickel

concentration in the affected zone. The increasing porosity of the cermet where it is exposed to the incoming gas stream could thus be explained by the reduced amount in Ni content and its further disappearance. This would leave the affected area with a whitening aspect that originates from an increase of the YSZ relative concentration. No such variation in the nickel signal was observed for the cell exposed to an $R_{MIX} = 2$ gas mixture. The degradation of the cell performance could thus be assign to a reduction of the anode active surface and electrical conductivity. Such a phenomenon have been reported by Torniainen et al. [102] who have noted a major reduction of the nickel content supported on foam monolith structure of Al_2O_3 and exposed to a methane-air mixture at a reaction temperature of 800°C. After only 22 hours test, the nickel concentration near the fuel inlet of their catalyst had dropped from 3% to 0.1%. However, no mechanism was provided to explain such nickel volatilization. Gnuber et al. [103] have also put forward the high nickel reactivity at elevated temperature in the presence of methane gas and a high concentration of water vapour. Assuming that thermodynamic equilibrium is achieved in the gas mixture, their calculations suggest that nickel hydroxide should exert a partial pressure close to 10^{-9} atm at 800°C in a gas composition of 34% H_2 and 66% H_2O. In our case, the stream of incoming gas would flush away the $Ni(OH)_2$ thus formed and affects the cell performance over extended period of time. The reduction-oxidation cycles of the nickel surface that lead to the oscillations of E_{OC}, as discussed above, can also contribute to the degradation of the cell performance. Cassidy et al. [25] for instance, have shown that the volume change upon reoxidation of the nickel contained in the cermet anode was detrimental to their anode and supported thin electrolyte. For $R_{MIX} = 2$, oscillations in E were not observed and the cell was stable for at least 72 hours. The phenomena of nickel volatilization and reduction-oxidation cycles could also explain the ageing of our electrolyte supported cells [13].

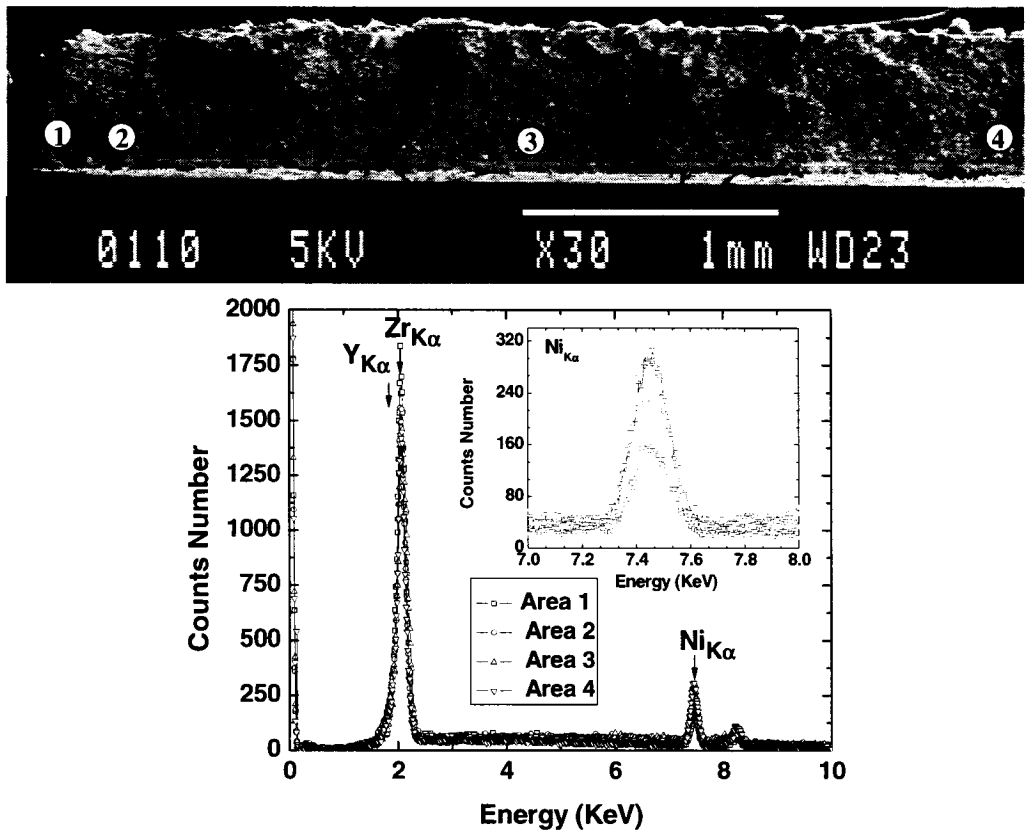

Figure 3.9 EDX spectra measured along the anode-electrolyte interface after 72 hours ageing at furnace temperature of 800°C, 350 SCCM and R_{MIX} = 1. The first spectrum has been recorded near the fuel inlet and the others at various positions towards the fuel outlet

Cell ageing has also been studied at 800°C and R_{MIX} = 2 under various current loads. In Figure 3.10, only slight degradation of performance is observed for currents of 330 and 800 mW/cm^2. However, rapid degradation is observed at 535 mA/cm^2 where the maximum power density is found. Under such a condition, the terminal voltage starts to decrease after only 20 hours of operation and leads to a 200 mV drop after 72 hours. According to Appleby [104], the electrochemical oxidation of CO occurs more slowly than that of H_2 in high temperature fuel cells. The degradation of the performances could be related to carbon deposition favoured here by a high concentration of CO near the anode-electrolyte interface [105]. The better stability obtained at 800 mA cm^{-2} would be

related to the high ionic flux of O^{2-} across the electrolyte that favours the reduction of the CO and prevents further carbon deposition [106].

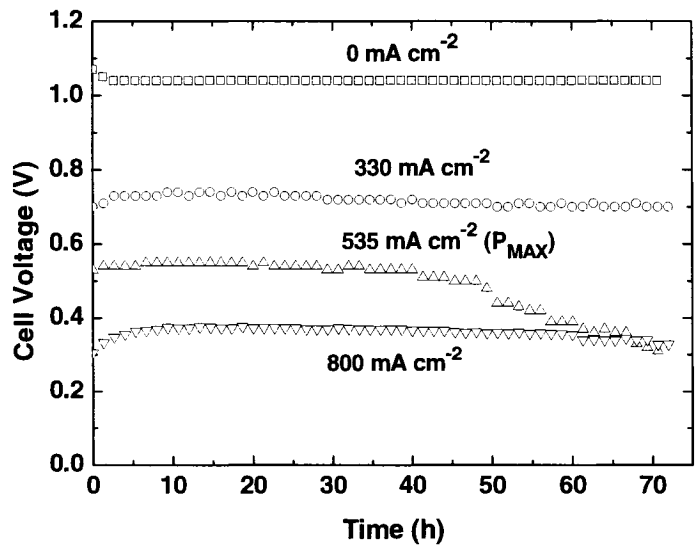

Figure 3.10 Cell ageing at furnace temperature of 800°C under various current densities. R_{MIX} = 2 and gas flow equal to 350 SCCM

3.3.4 Conclusion

In this study, anode-supported cells made of conventional materials have been shown to provide good performance when operated in a single-chamber design. Gas composition is a decisive parameter for the SC-SOFC that should be optimized in order to reach good cell performance and efficiency. The catalytic nature of cell operation plays a strong role in its overall behavior. For a Ni-YSZ/YSZ/LSM cell, a $R_{MIX} = 2$ gas mixture leads to better performance and stability under the temperature and flow rate conditions examined in this study. Under open circuit voltage, ageing processes that occur at $R_{MIX}<2$ seem to be related to the nickel volatilization from the cermet. Moreover, an excess of oxygen gas, compared to the stoichiometric value expected from the partial oxidation reaction, results in the occurrence of some voltage oscillatory events induced by the reduction-oxidation cycles present at the nickel surface. This phenomenon is also contributing to the degradation of the cell. Under a specific range of flowing currents near the maximum power density, fast degradation may also occur probably due to

carbon deposition processes. Further work is in progress to quantify the species found in the outlet stream of our single-chamber SOFC and evaluates the reaction pathways under characteristic operating conditions. Indeed, a better understanding of the catalytic aspect related to the partial oxidation of methane would be desirable as it is an essential part of the successful operation of the SC-SOFC.

CHAPITRE 4 –CO-PLANAR ELECTRODES DESIGN FOR A SINGLE-CHAMBER SOFC : ASSESSMENT OF THE OPERATING PARAMETERS

Dans ce chapitre est reproduit un article soumis au journal *Solid State Ionics* qui présente l'étude du fonctionnement des piles unifaces en chambre unique. Afin de mieux comprendre le comportement de ce type de pile et d'évaluer l'importance de certains paramètres géométriques, des piles unifaces avec un design simplifié ont été conçues à partir de techniques traditionnelles pour la mise en forme des électrodes. L'influence de l'épaisseur de l'anode, de la position des électrodes relativement à l'arrivée du mélange gazeux, de la taille des électrodes et de la distance qui les sépare est reliée aux performances et à la stabilité des piles dans des mélanges gazeux de différentes compositions. Des assemblages de piles sont également réalisés en connectant en parallèle plusieurs séries d'électrodes sur un même côté de l'électrolyte.

4.1 Authors

X. Jacques-Bédard[a], T.W. Napporn[a2], R. Roberge[b], M. Meunier[a]

[a] Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3A7, Canada

[b] Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes (Québec) J3X 1S1, Canada

4.2 Abstract

Solid-oxide fuel cells (SOFC) made of conventional materials with co-planar interdigitated electrodes located on the same side of the electrolyte have been

[2] Corresponding author : teko.napporn@polymtl.ca,
Fax: +1 514 340 32 18

fabricated and tested in a uniform mixture of methane and air in order to evaluate the influence of various operating parameters on cell performances. Anode thickness of several hundred of microns is required to reach good cell stability. Also, the relative positioning of the electrodes in regard to the gas flow should be optimized as the gas composition is modified after the passage over the anode. This aspect is also particularly important with stacked cells, due to the modification of the gas composition in the upstream portion of the stack. Enhanced performances of the single-side cell were obtained by decreasing the width of the electrodes and their spacing which have both the effect of reducing the ohmic loss. Following this approach, performances of 40 mW/cm^2 were recorded at 800°C using electrodes of 0,5X8 mm^2 separated by a gap of 0,2 mm.

4.3 Article

4.3.1 Introduction

The idea of a single chamber fuel cell has been suggested several decades ago by Eyraud et al. [66] . However, it is only in 1993 that Hibino demonstrated a first cell capable of delivering significant currents [5]. Based on solid oxide materials, it provided performance of 2,4 mW/cm^2 at 950°C in a methane-air mixture. In the following years, most of the improvements were provided by : (i) changing the cell materials [6,78,81], (ii) optimizing the operating conditions [75-77], (iii) reducing the electrolyte thickness [75-77] and (iv) operating with higher hydrocarbons [78-80].

Nowadays, the single-chamber concept has gained interest among the fuel cell community and attracted new works on its practical implementation. Napporn et al [12], for example, have shown the importance of controlling the actual cell temperature and the gas flow around the electrodes. They also demonstrated that the conventional anode-supported cells developed for the planar SOFC design are appropriate to single-chamber operation and provide outstanding performance, up to

260 mW/cm^2 [13]. Others are studying electrode materials to tailor their catalytic and electrocatalytic properties to the single-chamber conditions [88]. In general, these works are motivated by the simpler design single-chamber may have over the traditional dual-chamber configuration. Indeed, complex gas distribution through bipolar plates as well as sealing of the individual cells could be avoided with a resulting decrease in the cost of a fuel cell system. Also, the development of alternative cell design with both electrodes on the same side of the electrolyte is a challenge which can enhance the performance of such fuel cells. For instance, reduction of ohmic losses can be achieved by fabricating closely packed co-planar electrodes. When the electrode spacing is reduced, evidence of enhancement of the cell performance has already been proven by using rather simplified design [9,72]. More sophisticated designs with interdigitated electrodes have been proposed by various authors [7,73] but require specific fabrication procedures [10] to reduce significantly the electrode spacing.

However, single-side cells that operate in single-chamber are still at an early stage of development and many questions remain before the elaboration of a fully practical design. While previous investigations have shown that anode thickness is a key factor that affects the performance and stability of single-chamber SOFC cells [13], more detailed information are needed within the framework of developing suitable fabrication processes depending of the cell design. Optimal electrode geometry is another essential parameter. Indeed, if large electrode surface area serves to promote the fuel oxidation on the anode side [81], its size would have to be adjusted to the increasing ohmic losses through the electrolyte [9]. Furthermore, while the gas composition is significantly modified through the catalytic oxidation of the fuel over the anode, the cell performance is expected to depend on the relative positioning of the electrodes in regard to the incoming gas flow. This concern also holds for stacked cells where the downstream portion of the stack is exposed to

byproducts resulting from fuel oxidation in the upstream portion of the stack. The purpose of this study is thus to clarify these points experimentally.

4.3.2 Experimental

Fabrication. Conventional materials are used for the main cell components, *ie* cathode, electrolyte and anode. The $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM) cathode powder has been supplied by NexTech. The 0,2 mm thick 8YSZ electrolyte has been provided by Marketech. The cermet slurry, consisting of a Tosoh TZ-8Y powder ball-milled with fine NiO powder from Baker (nickelous oxide #2796-01), is prepared according to a state-of-the-art procedure. Slurries of both electrodes are tape casted onto the electrolyte followed by firing at 1200°C for three hours. Two different NiO-based layers constitute the anode:

(i) the first one of about 20 μm thick contains 55w% nickel oxide/45w% YSZ and is in contact with the electrolyte. According to Brown et al. [107] the electrochemical active region of the NiO-YSZ do not typically extend more than 10-20 μm from the anode-electrolyte interface.

(ii)the second one richer in nickel (80% NiO and 20% YSZ w/w) which maximum thickness is 300 μm is on the top of the first one. The purpose of this layer is to enhance the current collection and provide a large catalytic surface for partial oxidation of methane.

As can be seen in Figure 4.1, unit cell with different electrode dimensions and spacing were constructed.

The electrode surface areas measured 8 x w mm^2 with w = 0,5, 1,0, 2,0 or 4,0 mm. The shortest gap g between the two electrodes ranged from g = 0,2 to 1,0 mm. Stacked cells consisting of 2 to 3 sets of electrodes placed on the same side of the electrolyte and connected in parallel by means of a gold paste were also fabricated. In that case, the electrodes measured 8 x 0,5 mm^2 and were separated by a gap of 1 mm.

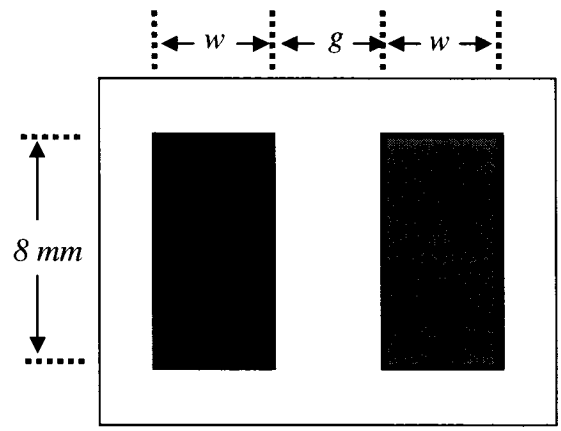

Figure 4.1 Schematic of the cells used in this study (top view). *W* and *g* are respectively the width of the electrodes and the gap separating them

Setup. The cells were tested under a setup described extensively in previous works [12,13]. Three different cell configurations based on the positioning of the electrodes relative to the incoming gas flow are tested. These positions are schematically drawn in Figure 4.2 and are labeled position A, position C, and position AC according to which of the electrodes, anode (A), cathode (C) or both (AC) are first exposed to the gas flow. The same notation is also used for stacked cells. Before operating the cell, reduction of the cermet is carried out at a nominal temperature of 800°C, methane-to-oxygen ratio (R_{MIX}) equal to 2 and a flow rate of 350 SCCM. Afterward, the cell is operated under various gas compositions keeping constant the furnace temperature at 800°C and the flow rate of 350 SCCM. Polarization curves are established by drawing current in an ohmic load and monitoring the voltage through reference wires exiting from the cell. Due to the exothermic reactions involving methane and air in the reactor, cell temperature may depart from its nominal value upon introduction of the gas mixture. To closely follow the actual cell temperature, our setup includes a thermocouple that monitors the exhausted gas temperature, which details can be found in ref. [13].

Chemical analyses of the electrodes surface were carried out by a Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry (ToF-SIMS form Ion-ToF® company).

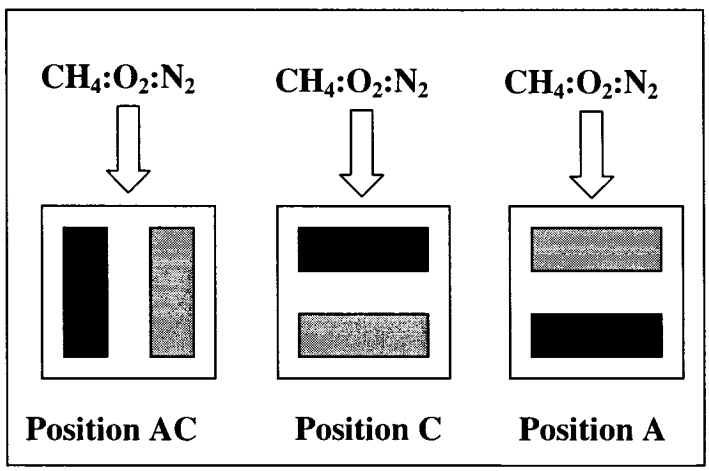

Figure 4.2 Different cell configurations determined by the electrodes positioning in regard to the gas flow

4.3.3 Results and Discussion

A preliminary study was done to determine the best conditions for using our 80:20 NiO:YSZ overlayer. A number of experiments were thus performed recording the open circuit voltage, E_{OC}. As shown in Figure 4.3 for a unit cell with w = 4 mm and g = 1 mm in position C, the best stability was observed with a thick and highly electron conductive overlayer of 300 μm. However, the use of a thinner coating at the anode resulted in a strong decrease of E_{OC} right after the reduction of the cermet followed by oscillations as shown in the inset of Figure 4.3. During the partial oxidation of methane into syngas, Zang et al. [97] observed that oscillatory reactions accompanied temperature waves. The various oxidation states of the Ni and its interactions with the different compounds of the mixed gas could play a key role on the oscillatory processes. Furthermore, Tulenin et al. [98] have shown that some amount of oxygen and carbon are stored on the surface of Ni-containing catalysts and evolved during a cycle. Thus, for the cells having a thin anode, the oscillatory behaviour of E_{OC} could probably be due to the blocking of the

electrochemical reactions sites by oxygen and carbon atoms and/or by the varying compositions of the gas mixture before it reaches the anode-electrolyte interface.

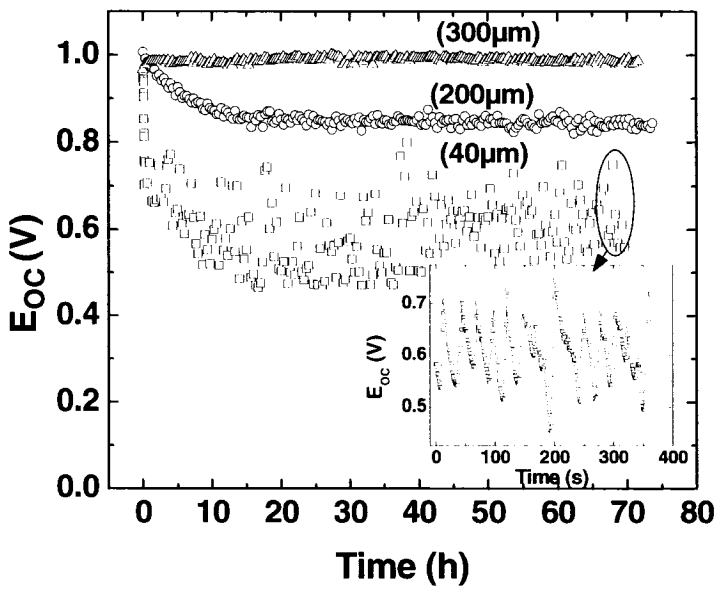

Figure 4.3 Cell ageing in open circuit at R_{MIX}=2. Electrodes have width of *w*=4 mm and are separated by a gap *g*=1 mm. The anode is coated with a nickel-rich layer of various thicknesses

The lost of performance at E_{OC} may also depend on the chemical stability of the Ni-cermet anode toward the environment to which it is exposed. After 72 hours testing into the reactive gas mixture, the anode appeared to have a visible white stripe about 0,5 mm - 1 mm wide near the fuel inlet. On the opposite, the fuel outlet region remained unaffected and presented a metallic aspect. These observations are in agreement with our previous work on anode supported cells (voir chapitre 3 du present document). As suggested by Gubner et al. [103], this change has been attributed to the high reactivity of nickel in methane gas mixture that contain high level of water vapour and which leads to the formation of volatile compounds. In the present investigation, similar changes also occurred on thicker anodes but to a lesser extent. Tof-SIMS chemical analyses, summarized in table 4.1, show the important decrease of the nickel content in the electrode close to the fuel inlet.

Because of better cell stability, all of the following results have been obtained using a 300 μm thick overlayer at the anode.

Table 4.1 SIMS chemical analyses near the fuel inlet and fuel outlet following exposure of the cermet to a R_{MIX}=2 gas mixture for different time. Results are expressed as the ratio of the current generated by each ionic species

	2 hours		72 hours	
	I_{Ni}/I_{Zr}	I_{NiO}/I_{ZrO}	I_{Ni}/I_{Zr}	I_{NiO}/I_{ZrO}
Near fuel inlet	8,33	2,42	0,56	0,37
Near fuel outlet	7,77	1,59	5,23	0,26

The effect of electrode positioning relative to the incoming gas flow was studied in various methane-to-oxygen ratios for a unit cell with w = 4 mm and g = 1 mm. As shown in Figure 4.4a, the cells with electrodes in position C and AC are characterized by a gradual decrease of E_{oc} with a lowering of R_{MIX}. At R_{MIX} = 0,5, a sudden drop below 100 mV occurs due to the cermet reoxidation (not shown on the graph). A similar trend was also reported for anode-supported cells in a previous paper [13]. This typical behaviour is however disrupted when the cell is placed in position A. Instead, in such a configuration, the data show that Eoc smoothly increases when R_{MIX} is shifted from 2 to 0,88, while the usual drop is still observed below this limit. This noticeable departure is attributed to the sequence at which the electrodes are exposed to the gas flow. In position A, the reactive mixture is first exposed to the anode which burns up oxygen and fuel due to its catalytic activity for the partial oxidation of methane [6,12,76]. After its passage over the anode, the oxygen is partly consumed and thus diluted into the flowing mixture before it reaches the cathode. However, decreasing the methane-to-oxygen ratio helps in providing more oxygen to the cathode and in increasing the open circuit voltage. This particular situation does not occur for positions C or AC since the cathode material (LSM) has no activity for the partial oxidation of methane [6,12,76]. As expected, the electrode positioning affects in a similar manner the maximum power densities measured for the various gas compositions (Figure 4.4b). The best results

are obtained in position C and AC in methane-rich mixture, while a significant drop is observed in position A. Our temperature monitoring confirmed that such a discrepancy is not the result of dissimilar cell temperatures. The lower performance obtained in position A is thus explained by the promotion of the oxygen consumption before the gas mixture reaches the cathode as discussed above.

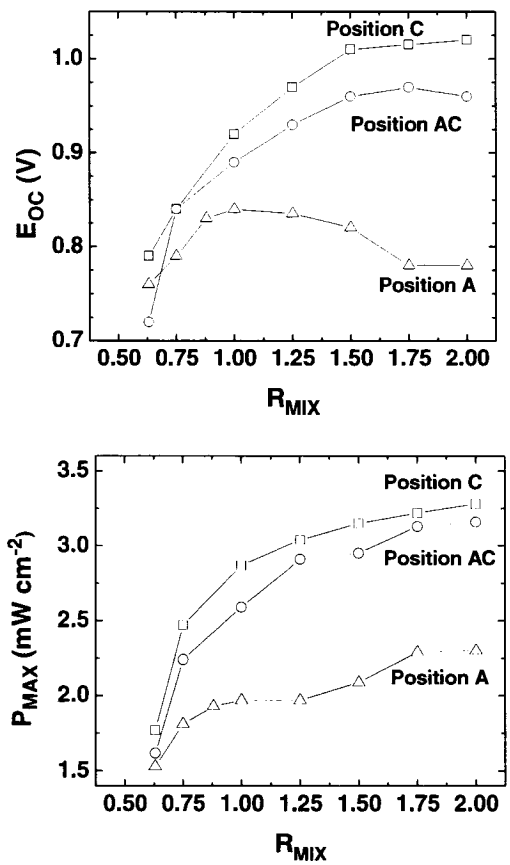

Figure 4.4 Open circuit voltage (Fig.4a) and maximum specific power (Fig.4b) of the unit cell with *w*=4 mm and *g*=1 mm operated in various gas compositions and cell configurations

The conclusions drawn from the results of the unit cell may also apply to stacked cells formed with 2 or 3 sets of co-planar electrodes on the electrolyte. For example, figure 4.5 presents the maximum power densities delivered by stacked cells in various positions and gas compositions. In this case, position AC alone leads to the

most acceptable results. In position A and C, the gas content is indeed affected by its passage over the prior set of electrodes, and the performance is decreased.

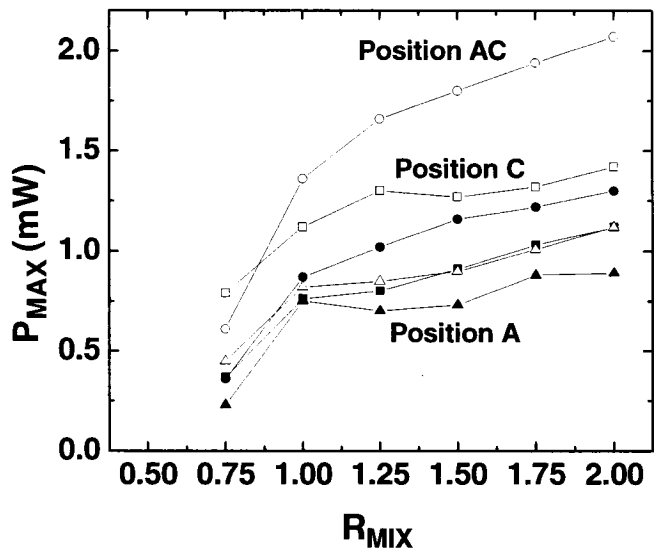

Figure 4.5 Maximum specific power delivered by stacked cell constituted of 2 (filled symbols) or 3 (open symbols) set of electrodes for various gas compositions and cell configurations with *w*=0,5 mm and *g*=1 mm

Taking the best configuration AC, Figure 4.6 shows the advantages of stacking cells when compared to the unit cell. The discharge properties of 2 sets of co-planar electrodes show that the maximum power is more than twice that of the unit cell. In this case, the number of electrochemically active sites in an electrode located in the middle of the stack is increased since it is surrounded on each side by electrodes of the opposite type.

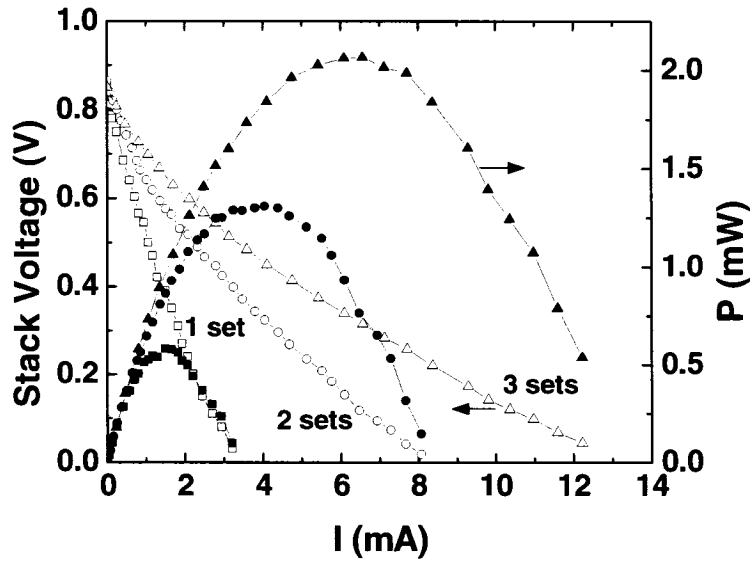

Figure 4.6 Discharge properties at R_{MIX}=2 of stacked cells constituted of 1 to 3 sets of electrodes in position AC with *w*=0,5 mm and *g*=1 mm

This occurs since it is expected that the whole surface of the electrode does not contribute equally to the electrochemical reactions. In the case of the unit cell, the most active region should be located where the electrodes are closest to each other, which minimizes the ohmic resistance associated with the ion path. This effect can be seen in Figure 4.7 which represents the discharge properties of the unit cell in position C for various electrode width *w* keeping *g* equal to 1 mm. Cells with larger electrode area show reduced performances in comparison to those with smaller *w* values. For the cell with w = 4 mm, the longest distance between the electrodes is $2w + g$ = 9 mm while being only 2 mm for the cell with w = 0,5 mm. These results indicate that the electrochemical activity of the electrodes is not distributed equally over its surface but depends on the TPB site in the active layer. This point has been discussed by Fleigh and al. [11] who have demonstrated on a theoretical basis that the performances of the single-side cell are strongly affected by the electrode size. This parameter influences the ohmic resistance associated with the path of the ion

under the electrode surface before it reaches the reaction site [11]. Their calculations suggest that electrode width and spacing must be designed taking into account the electrode reaction resistance to reach optimal performance for this type of cell [11].

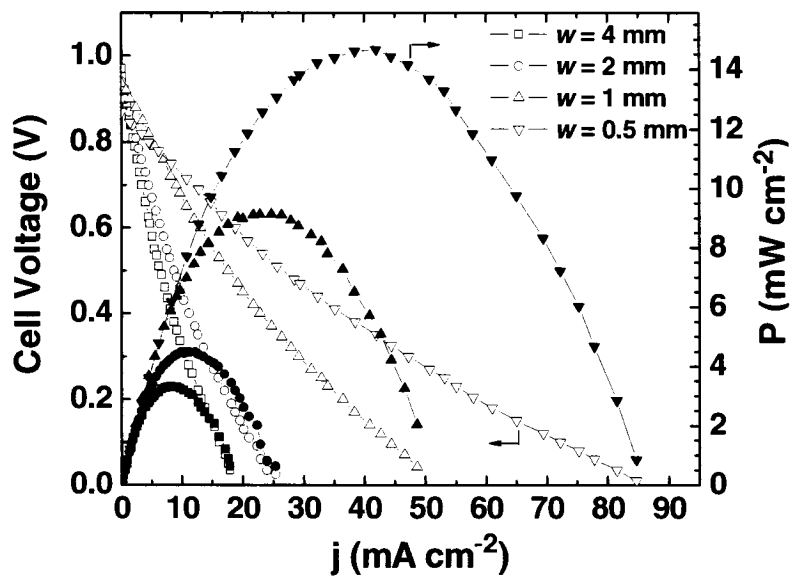

Figure 4.7 E-j characteristics at R_{MIX}=2 for the unit cell in position C for various electrode width *w* separated by a gap *g*=1 mm

The size of the electrodes is also influencing the overall cell behavior in different manners. The results of figure 4.7 show, for example, that Eoc is higher for cell having larger electrode areas. This is due to better conversion of the methane gas over the anode [81]. Moreover, Table 4.2 indicates that the ageing process is more effective going to smaller electrode width. This is seen either from the Eoc drop observed on the cell with *w*=0,5 mm after 72h testing at open circuit voltage, or from the discharge properties measured before and after the ageing test where the maximum delivered power densities measured were 82%, 67%, 49% and 48% of their original values for the cells with *w*=4,0 mm, 2,0 mm, 1,0 mm and 0,5 mm respectively. Since the size of the affected area that contains the white stripe as discussed previously, was measuring around 0,5 mm in width in every case, the

electrode area remaining unaffected following ageing test was more important for cells with larger electrode size. For the cell with *w*=0,5 mm, the whole surface of the anode appeared white after the test while most of the electrode surface remained unaffected for the cell with w=4,0 mm.

Table 4.2 Variation of the open circuit voltage and maximum specific power of the unit cell with *g*=1 and various width *w* before and after ageing for 72h at R_{MIX}=2

	w=4 mm		*w*=2 mm		*w*=1 mm		*w*=0,5 mm	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
E_0 (Volts)	0,97	0,99	0,94	0,93	0,93	0,93	0,87	0,82
P_{Max} (mW/cm^2)	3,3	2,7	4,5	3,0	9,1	4,5	14,7	7,0

In addition to a reduction of the electrode width alone, improved performance of single-side cell may be achieved by reducing the spacing between the electrodes. Figure 4.8 illustrates the discharge properties of the unit cell where *w*=0,5 mm and *g* is varied from 1 mm down to 0,2 mm. The largest power density of 40 mW/cm^2 was obtained with g = 0,2 mm. This corresponds to the cell having the smallest ohmic resistance. The reduction of g by a factor of 5 resulted in an increase of performance by a factor of 2,7. This compares favorably to the values reported by Hibino et al. [81] who found an increase of the maximum power density of their single-side cell from 65 mW/cm^2 to 143 mW/cm^2 by reducing the gap between their electrodes from 3 mm to 0.5 mm. Also, the performance of 40 mW/cm^{-2} with *g*=0,2 mm is lower than that of 89 mW/cm^2 reported earlier [12] in the same conditions using double-side cell with an electrolyte of 0,2 mm thick. The effective ohmic resistance for the single-side cell must, however, take into account the size of the electrode (*w*=0,5 mm). Additional increase of the single-side cell performance could be achieved by reducing further the gap separating the electrodes. The deposition of electrodes with *g* below 0,2 mm would then require the development of special preparation procedures

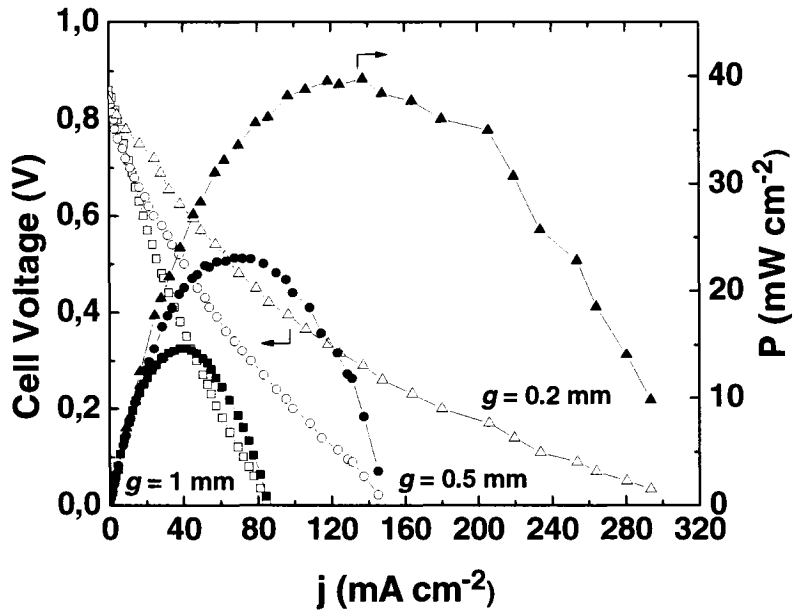

Figure 4.8 E-j characteristics at R_{MIX}=2 for the unit cell in position C with *w*=0,5 mm for various gap distances *g* between the electrodes

4.3.4 Conclusion

Various parameters of the single-side cell operated in a single-chamber were investigated in a methane-air mixture at 800°C. The thickness of the anode can be adjusted to reach good cell stability for short periods of test. However, questions arise concerning the use of a NiO-YSZ cermet for practical cells since the material deteriorates rapidly in methane-oxygen mixtures at elevated temperature. Due to the catalytic activity of the anode for the fuel oxidation, the relative positioning of the electrodes towards the gas flow should be optimized both for the unit cell and the stacked cells. Also, it has been demonstrated that reducing the electrode area and the electrode spacing are appropriate for enhancing cell performances. However, electrode width cannot be indefinitely reduced since ageing of the anode becomes more effective in this case, at least for the material used in this study.

Several issues arise from this work concerning the practicality of the single-side design. Suitable deposition techniques for making thick anodes closely spaced to the cathodes need to be developed. The performances of larger cell should be evaluated to fully account for the feasibility of the single-side cell. Finally, ageing of the NiO-YSZ cermet in a methane-air mixture at elevated temperatures raises fundamental problems. The long-term development of the SC-SOFC should aim the elaboration of new electrode materials more suitable to the special operating conditions of single chamber SOFCs.

CHAPITRE 5 - DISCUSSION GÉNÉRALE

Les recherches menées dans ce travail permettent de mettre en évidence : (i) l'influence du rapport R_{MIX} sur la température des gaz de sortie et les performances de la pile, (ii) l'effet du vieillissement sur le cermet, (iii) l'influence du débit de gaz sur les performances des piles, (iv) l'importance de la position des piles unifaces par rapport à l'entrée de gaz, (v) l'effet de la distance inter-électrode sur les performances des piles. Les expériences ont été menées à partir de matériaux conventionnels pour les SOFC, i.e. un cermet Ni-YSZ à l'anode, YSZ comme électrolyte et $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ à la cathode. Ces matériaux ont été utilisés dans le cadre de ce travail étant donné que ces matériaux d'électrodes possèdent une sélectivité suffisante pour être utilisés en compartiment unique, ce qui a été démontré par différents groupes de recherche [6,12]. Par ailleurs, une littérature abondante existe à leur sujet et les différentes particularités reliées à leur usage sont bien connues, ce qui simplifie d'autant l'étude d'un nouveau mode d'opération comme celui de la chambre unique, dont il reste encore beaucoup à apprendre.

La composition du mélange gazeux (R_{MIX}) constitue un paramètre d'opération de première importance pour le fonctionnement des piles en chambre unique. De façon générale, la composition du mélange gazeux devrait être supérieure à $R_{MIX}>0,5$ pour éviter l'oxydation du cermet Ni-YSZ. Aussi, il est préférable d'opérer à R_{MIX} inférieur 2 pour éviter un excès important de méthane par rapport à la réaction d'oxydation partielle pouvant mener à un dépôt de carbone sur le cermet (voir équation 1.1). À l'intérieur de ces limites, une grande variation a été notée dans les performances et le comportement des piles en fonction de R_{MIX}. À 800°C, les meilleures performances ont été obtenues pour des compositions riches en méthane ($1,5 \leq R_{MIX} \leq 2$) et ce, autant pour les piles supportées à l'anode que pour les piles unifaces. Ces résultats peuvent s'expliquer par deux effets complémentaires : (i) dans ce domaine de R_{MIX}, la composition gazeuse est proche de la réaction d'oxydation partielle du méthane pour la production de

combustibles de synthèse (H_2 et CO) ; (ii) la température d'opération réelle des piles qui varie de façon importante selon R_{MIX} [12,13]. Les mesures de surtempérature des piles indiquent une température d'opération supérieure de 30°C à 40°C pour les mélanges gazeux riches en méthane comparativement à ceux plus riches en oxygène. Une température d'opération plus élevée améliore la conductivité de l'électrolyte et favorise la cinétique des réactions aux électrodes [15]. Cependant, cette variation de température n'explique pas à elle seule les variations rapportées pour les performances des piles. Par exemple, les performances des piles supportées à l'anode enregistrées à R_{MIX}=1,5 et R_{MIX}=2 (voir figure 3.2) sont comparables malgré une température plus élevée de 10°C dans le premier cas. La quantité de réactifs consommés (CH_4 et O_2) et de produits de réaction générés (CO, CO_2, H_2 et H_2O) à la surface du catalyseur joue également un rôle de premier plan dans les performances des piles. Cet aspect est intrinsèquement lié à la température d'opération réelle de la pile étant donné les diverses réactions exothermiques et endothermiques qui interviennent dans la réaction globale d'oxydation du méthane. Les études en spectrométrie de masse menées par différents auteurs sur des catalyseurs à base de nickel opérés dans des mélanges méthane/air démontrent que l'augmentation de la concentration en oxygène du mélange gazeux favorise la formation de produits d'oxydation totale [89,109]. Contrairement au CO ou au H_2, ces produits de réaction sont indésirables puisqu'ils ne participent pas aux réactions électrochimiques de la pile. Par ailleurs, les réactions menant à la formation de produits d'oxydation totale sont plus exothermiques que celles menant à la formation de produits d'oxydation partielle [108]. Pour tous les types de piles, une hausse graduelle de la température des gaz de sortie a été enregistrée avec l'augmentation du contenu en oxygène du mélange gazeux jusqu'à l'obtention d'une concentration seuil au-delà de laquelle la température mesurée des gaz de sortie chute brusquement (R_{MIX}=1,25). Les études en spectrométrie de masse menées par Napporn et *coll.* sur des piles supportées à l'anode constituées de matériaux conventionnels et opérées à une température d'opération de 700°C montrent une forte diminution de la quantité d'oxygène et de méthane consommée pour $R_{MIX}<1$ [109]. Cette transition pourrait s'expliquer par une diminution de la surface catalytique

causée par l'oxydation partielle du nickel. La différence de la valeur seuil de R_{MIX} à laquelle s'effectue la transition entre ces travaux s'explique par les différences au niveau de la température d'opération, de la distribution des gaz autour de la pile et de la superficie des piles.

Ensuite, les études menées sur les piles unifaces et les piles supportées à l'anode exposées au mélange méthane-air sur des périodes prolongées mettent en évidence un effet de vieillissement du cermet Ni-YSZ. Ce vieillissement est associé à la disparition progressive du nickel contenu dans le cermet et est caractérisé par un blanchiment de l'électrode visible à l'œil nu dans les régions affectées. La disparition du nickel diminue la surface disponible de catalyseur pour les réactions d'oxydation du méthane. Elle diminue également le nombre de points triples pour les réactions électrocatalytiques près de l'interface anode-électrolyte et la conductivité électrique du cermet. Ces effets combinés entraînent une perte importante au niveau des performances et de la stabilité des piles. Plusieurs causes sont susceptibles de mener à cette modification de la microstructure du cermet. D'abord, le nickel est connu pour former des composés volatils au contact de la vapeur d'eau à haute température [102,103]. Par conséquent, l'effet du vieillissement devrait se produire plus rapidement dans les mélanges gazeux riches en oxygène pour lesquels une plus grande quantité de vapeur d'eau est générée. Ceci est confirmé par les résultats obtenus avec les piles supportées à l'anode (graphiques 3.5 et 3.7) pour lesquelles une dégradation importante du cermet a été observée sur une période de 72h à $R_{MIX}=1$ alors qu'aucun changement notable n'a été rapporté à $R_{MIX}=2$. Des signes de vieillissement ont également été remarqués à $R_{MIX}=2$ pour les piles unifaces exposés plusieurs dizaines d'heures au mélange gazeux. Bien que le potentiel en circuit ouvert soit demeuré stable pour les piles unifaces dont l'anode était épaisse, une perte de performances a néanmoins été enregistrée suite au vieillissement et un léger blanchiment de l'anode était visible à la surface de l'électrode. La bonne stabilité des piles supportées à l'anode à $R_{MIX}=2$ est probablement relié à la structure particulière de l'anode. La présence d'une couche de contact constituée de

grains de nickel de grande dimension peut offrir une protection à court terme avant que le phénomène de volatilisation du nickel n'affecte la conductivité électrique de l'anode.

Par ailleurs, des cycles en température et en potentiel ont été observés pour les piles supportées à l'anode et les piles unifaces. Ce phénomène pourrait également être relié à la dégradation du cermet Ni-YSZ. Ces cycles ont été étudiés en détails par différents auteurs à partir de catalyseurs de nickel [97,98]. Leurs travaux mettent en évidence la présence d'oscillations dans la quantité de réactifs consommés et de produits de réactions générés accompagnés d'oscillations de la température du catalyseur [97,98]. Les études en spectrométrie de masse menées par Zhang *et coll.* [97] suggèrent que la compétition entre les espèces adsorbées d'oxygène et de méthane sur les sites du catalyseur serait à l'origine des cycles. Selon le modèle proposé par ces auteurs, le coefficient de collage très élevé de l'oxygène sur le nickel favorise son adsorption en surface qui mène par la suite à la formation d'un oxyde. La disparition progressive de la surface métallique ralentit considérablement les réactions d'oxydation partielle du méthane. Le méthane peut cependant réagir avec la surface oxydée et réduit le nickel sous sa forme métallique tout en générant du CO et du H_2:

$$NiO(s) + CH_4(g) \rightarrow Ni(s) + CO(g) + 2H_2(g) \qquad (5.1)$$

Cette réaction endothermique est accompagnée d'une diminution de la température du système. Par la suite, l'oxygène réagit à nouveau avec la surface métallique pour former une couche d'oxyde. Zhang *et coll.* [97] ont observé une période d'environ 30 secondes pour ces cycles d'oxydoréduction dans un mélange gazeux Ar :CH_4 :O_2=30 :22,5 :7,5 cm^3 min^{-1} à une température initiale de 800°C. Cette valeur correspond assez bien aux périodes d'oscillations de 20-25 secondes observées pour les piles unifaces et les piles supportées à l'anode. Par ailleurs, ce phénomène d'oxydoréduction de la surface de nickel peut être dommageable à l'électrode. L'oxydation des grains de nickel dans le cermet est accompagnée d'une expansion en volume suffisamment importante pour créer des contraintes pouvant mener à l'apparition de fissures entre la matrice de YSZ et

les grains de nickel [25]. Il en résulte une diminution de la densité des sites de réaction dans l'anode.

Ces différents processus démontrent la faible stabilité d'une anode faite d'un cermet Ni-YSZ exposée au mélange gazeux méthane-air à haute température. L'augmentation de l'épaisseur de l'anode ne constitue pas une solution pratique à ce problème puisqu'il ne fait que retarder les effets du vieillissement. Les résultats obtenus dans ce travail montrent qu'une anode épaisse stabilise le potentiel en circuit ouvert. La présence de faibles oscillations de températures témoignent cependant de la présence de cycles d'oxydoréduction du nickel au sein de l'électrode. Ces phénomènes d'oscillations se produisent probablement à la surface de l'électrode directement exposée au mélange méthane-air. À l'intérieur de l'électrode, ces oscillations pourraient disparaître progressivement avec la modification de la composition du mélange gazeux. De la même façon, la zone des piles placée près de l'entrée des gaz est plus sensible aux effets du vieillissement puisque le mélange gazeux n'a subit que peu de réactions en phase gazeuse avant d'atteindre la surface du catalyseur [13,89]. Les problèmes de volatilisation du nickel sont également rencontrés dans l'opération en double compartiment par reformage interne du méthane à partir de la vapeur d'eau. Dans ce cas, la dégradation se produit beaucoup lentement.

En plus des phénomènes de volatilisation du nickel et des cycles d'oxydoréduction qui se produisent avec ce catalyseur, d'autres facteurs sont susceptibles de contribuer à la détérioration du cermet Ni-YSZ. La contamination de l'électrode par diffusion de la surface de l'or utilisé comme collecteurs de courant peut dégrader les performances électrocatalytiques de l'anode [110]. Ce phénomène pourrait influencer les performances des piles unifaces ayant une anode mince. Un second facteur concerne le frittage des grains de nickel contenus dans le cermet et se traduit par une réduction de la surface active du catalyseur [22].

Les travaux effectués par le groupe d'Hibino avec une anode à base de nickel ne font pas mention de phénomènes d'oscillation ou de volatilisation du nickel [6,76]. L'utilisation d'un collecteur de courant en platine dont l'activité catalytique pour l'oxydation partielle du méthane est bien connue [13] exercerait une influence très importante sur la stabilité et les performances de ces piles.

L'effet du débit des gaz a été étudié dans ce travail à partir de piles supportées à l'anode. Le tableau 5.1 ci-dessous montre que la diminution du débit gazeux a pour conséquence de déplacer les puissances maximales vers des compositions plus riches en oxygène.

Tableau 5.1 Effet du débit des gaz sur les performances des piles supportées à l'anode à 800°C

R_{MIX}	*Débit (SCCM)*	E_0 *(Volts)*	P_{MAX} *(mW/cm²)*	$I_{V=0}$ *(mA/cm²)*
	350	*1,07*	*263*	*950*
2,00	250	1,06	202	793
	150	0,98	118	499
	350	0,93	264	1109
1,50	250	0,97	218	894
	150	0,93	133	636
	350	0,87	196	689
1,00	250	0,87	189	690
	150	0,89	175	689
	350	0,84	123	357
0,75	250	0,85	121	332
	150	0,85	146	485

Pour les mélanges gazeux riches en méthane, un débit élevé favoriserait l'obtention de bonnes performances puisqu'il apporte une grande quantité de réactifs aux électrodes et minimise la combustion à vide du mélange gazeux [12,89]. *A priori*, il est difficile d'expliquer pourquoi de meilleures performances sont obtenues à des valeurs de R_{MIX} plus faibles lorsque le débit diminue. Une hypothèse possible serait la présence d'une plus grande quantité d'oxygène résiduelle à la cathode suite aux réactions de combustion

à vide comparativement aux mélanges plus riches en méthane. Malheureusement, aucune donnée d'analyse en phase gazeuse n'a été publiée jusqu'à présent concernant l'effet du débit des gaz dans des conditions comparables à celles étudiées ici.

Pour continuer, les études menées sur les piles unifaces ont montré que la position des électrodes relativement à l'arrivée du mélange gazeux influence fortement le comportement de la pile. En effet, l'activité catalytique du nickel pour l'oxydation partielle du méthane conduit à la formation de produits tels CO et H_2 [89,109]. Les analyses en phase gazeuse du mélange à l'entrée et à la sortie de la pile menées par Hibino *et coll.* indiquent une conversion quasi-totale de l'oxygène sur le nickel à 950°C à R_{MIX}=1,2 [76]. Par ailleurs, les travaux menés par Napporn *et coll.* sur des piles supportées à l'anode (Ni-YSZ/YSZ/LSM) indiquent une conversion en circuit ouvert de près de 90% de l'oxygène contenu dans le mélange R_{MIX}=2 à 700°C, principalement causée par le cermet Ni-YSZ [89]. Ainsi, la forte conversion de l'oxygène sur le cermet Ni-YSZ affecte le fonctionnement de la cathode lorsque celle-ci est placée en aval de l'anode puisque ses performances sont étroitement reliées à la pression partielle d'oxygène qui s'y exerce [22]. Cette situation se traduit par une diminution du potentiel en circuit ouvert de la pile et de ses performances. Stefan *et coll.* ont tirées les mêmes conclusions à partir de piles bifaces opérées en chambre unique en faisant varier l'écoulement des gaz par rapport à la géométrie de la pile [84].

Aussi, la diminution de la largeur des électrodes des piles unifaces améliore la puissance spécifique maximale atteinte par une pile en réduisant les pertes ohmiques dans l'électrolyte. Comme la plus longue distance que peut parcourir un ion dans l'électrolyte est donnée par $2w+g$ (où w est la largeur de l'électrode et g est la plus courte distance séparant les électrodes), la réduction de la largeur de l'électrode contribue à diminuer la résistance effective de l'électrolyte. En parallèle, la diminution de la surface de l'électrode donne lieu à un degré de conversion plus faible du méthane : ceci réduit la surtempérature produite par la pile et affecte par conséquent la conductivité de

l'électrolyte et la vitesse des réactions aux électrodes [80]. Une approche complémentaire pour réduire les pertes ohmiques dans l'électrolyte consiste à réduire la distance inter-électrode en déposant le plus près possible les deux électrodes l'une de l'autre. Pour des électrodes dont les dimensions étaient de 0,5X8 mm^2, le rapprochement des électrodes de 1 mm à 0,2 mm a permis d'améliorer les performances de la pile de 15 mW/cm^2 à 40 mW/cm^2. Dans ce dernier cas, la puissance de la pile a été augmentée d'un facteur 2,7 en réduisant de 5 fois la distance inter-électrode. Ces chiffres se comparent favorablement aux résultats d'Hibino *et coll.* qui rapportent une amélioration des performances de 65 mW/cm^2 à 143 mW/cm^2 en variant la distance inter-électrode de 3 mm à 0,5 mm pour des piles unifaces opérées à 950°C [77]. Ces auteurs attribuent leurs meilleures performances à une température d'opération plus élevée et à l'ajout de dopant aux électrodes (25% GDC à l'anode et 15% MnO_2 à la cathode). Ces résultats montrent qu'il est possible d'améliorer la performance des piles en réduisant suffisamment la distance séparant les électrodes et leur largeur. Fleigh *et coll.* ont discuté cette approche de façon théorique [11]. Ces auteurs soulignent l'importance d'ajuster la largeur des électrodes selon la distance les séparant afin d'optimiser les performances de ces piles. Par ailleurs, cette approche n'est valable que si la résistance associée aux réactions d'électrodes est faible ou comparable par rapport à la résistance associée à l'électrolyte. D'après leurs calculs, Fleigh *et coll.* suggèrent une largeur d'électrodes et une distance inter-électrode de l'ordre de quelques microns [11]. La technique d'épandage de barbotine n'est cependant pas adaptée à la réalisation de telles structures. De nouvelles techniques de fabrication doivent donc être développées qui permettent d'obtenir des géométries d'électrodes complexes et de sélectionner avec précision les zones où se fait le dépôt.

Enfin, nous avons démontré qu'il est possible de réaliser un assemblage de piles sur la même face de l'électrolyte en les reliant électriquement en parallèle. Cet arrangement des électrodes est bénéfique comparativement aux piles prises individuellement puisque les électrodes situées au milieu de l'assemblage sont entourées de chaque côté par une

électrode opposée avec lesquelles elles peuvent interagir. Cette configuration répartie la zone active des électrodes sur toute leur surface [11]. Enfin, la position des électrodes de l'assemblage par rapport à la direction du flux gazeux doit également être prise en compte puisque la composition du mélange de gaz est modifiée après son passage au-dessus de la première série d'électrodes.

Ce travail met en évidence plusieurs avantages de l'opération de piles en chambre unique comparativement à la configuration en double compartiment. D'abord, elle permet d'élaborer de nouvelles configurations (design) de pile comme les piles unifaces. De plus, elle n'exclut pas l'utilisation de piles supportées à l'anode, conçues à l'origine pour être opérée en double compartiment. Ensuite, les réactions exothermiques entre le méthane et l'air génèrent une énergie thermique qui peut servir de source de chaleur pour la pile. Ce concept d'abord proposé par Hibino *et coll.* [80] a par la suite été repris par Shang *et coll.* [111] pour la mise au point d'un système autonome pouvant assurer le fonctionnement d'un lecteur MP3.

Seules des piles aux dimensions réduites ont été examinées dans le présent travail. Afin de se diriger vers le développement de systèmes pratiques de piles à combustible en chambre unique, il serait essentiel de se tourner vers l'étude de piles de plus grandes tailles. Différents problèmes sont susceptibles de se produire sur ces piles de plus grandes tailles. On pense en particulier à la présence de gradients de température au sein de la pile. Un autre aspect concerne la consommation des gaz et la dilution des réactifs par les produits de réactions en amont de la pile. Ces éléments pourront nécessiter d'optimiser la composition gazeuse et la distribution des gaz aux électrodes.

L'utilisation d'une anode faite d'un cermet Ni-YSZ se révèle problématique pour des piles en chambre unique. En plus d'être limité par des problèmes de stabilité, le nickel ne permet pas d'obtenir des rendements satisfaisants. Selon les calculs de Napporn *et coll.* établis à partir de données recueillies en spectrométrie de masse, des rendements

électriques de moins de 5% ont pu être obtenus à partir de piles supportées à l'anode [89]. Leurs expériences indiquent que le nickel est un excellent catalyseur pour l'oxydation partielle du méthane mais s'avère peu efficace pour l'électrooxydation du CO et du H_2 ainsi produits, d'où les faibles rendements calculés. Il serait donc indispensable de se tourner vers l'utilisation de nouveaux matériaux d'anode plus stables dans des mélanges gazeux méthane-air et caractérisés par une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis du CO et du H_2. Les excellents résultats présentés par Tomita *et coll.* à partir d'un cermet Ni-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC20) à l'anode, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ à l'électrolyte et $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ à la cathode [82] pourraient servir de point de départ pour l'essai de nouveaux matériaux. Cependant, les détails expérimentaux de ce groupe font état de l'utilisation d'un collecteur de courant en platine à l'anode qui pourrait prévenir les phénomènes de vieillissement à l'anode, comme il a été discuté précédemment. Ainsi, il serait nécessaire de tester cette pile dans notre système (qui utilise des collecteurs de courant en or, un matériau inerte pour l'oxydation partielle du méthane) afin de déterminer si ces matériaux sont réellement stables dans un environnement de méthane-air à haute température. Une autre alternative consisterait à explorer l'utilisation de matériaux d'anode permettant l'oxydation directe du méthane.

CONCLUSION ET RECOMMENDATIONS

Dans ce projet de maîtrise, nous avons étudié de façon systématique l'influence de différents paramètres d'opération reliés à l'exploitation de piles à combustible à électrolyte d'oxyde solide en chambre unique. Pour mieux comprendre le rôle de la température, de la composition du mélange gazeux et de son débit sur le fonctionnement en chambre unique, des piles SOFC supportées à l'anode puis unifaces ont été testése sous différents mélanges gazeux, débits et températures. Les paramètres géométriques des piles ont aussi été examinés afin de mener à l'élaboration future d'un design de micro-pile aux électrodes imbriquées et de développer les techniques de mises en forme des électrodes qui y sont appropriées.

Les piles supportées à l'anode ont montré un comportement remarquable lorsqu'elles opèrent dans des mélanges gazeux méthane-air. Les performances obtenues ont largement surpassé celles atteintes par d'autres groupes de recherche avec des matériaux similaires. Dans les conditions optimales, une puissance spécifique de 280 mW/cm^2 a été enregistrée avec ce type de pile qui est demeuré stable pour une durée de 72 h.

Dans le cas des piles unifaces, la position des électrodes par rapport à l'arrivée des gaz doit être optimisée pour atteindre de bonnes performances. En effet, l'activité catalytique de l'anode pour l'oxydation partielle du méthane entraîne une modification de la composition du mélange gazeux suite à son passage au-dessus de cette électrode, ce qui peut influencer les réactions aux électrodes placées en aval. Afin d'optimiser les performances de ce type de pile, la diminution de la largeur des électrodes et de la distance qui les sépare constituent deux approches complémentaires qui mènent à une réduction des pertes ohmiques de la pile. De plus, l'assemblage de piles connectées en parallèle sur un même côté de l'électrolyte s'avère bénéfique au niveau des performances des piles. Le positionnement en alternance des électrodes sur une même

face de l'électrolyte répartit la zone active de chaque électrode sur toute sa surface et accroît ainsi les performances globales de chaque pile de l'assemblage.

D'autres part, plusieurs problèmes ont été mis en évidence dans ce travail qui concernent l'utilisation d'un cermet Ni-YSZ à l'anode. D'abord, un fonctionnement stable de la pile n'a pu être obtenu sur de courtes périodes (72h) qu'en fabriquant des anode de plusieurs centaines de microns d'épaisseur. Cette particularité est reliée à la dynamique des réactions catalytiques de l'oxydation partielle du méthane qui se manifeste par des oscillations de température et de potentiel lorsque la pile est formée d'une anode mince. Une conversion plus complète des réactifs s'effectue au sein de l'électrode lorsqu'elle est suffisamment épaisse, ce qui explique la meilleure stabilité observée pour les piles supportées à l'anode. Par ailleurs, un effet de vieillissement a été remarqué au niveau de l'anode et a été attribué à plusieurs causes. Les phénomènes cycliques d'oxydation et de réduction du nickel reliés au comportement oscillatoire de la pile et dont il a été fait mention plus haut entraînent le décollement des grains de nickel du cermet. De plus, le nickel se volatilise graduellement lorsqu'il est exposé au mélange gazeux de méthane et d'air à haute température. Ces effets combinés provoquent une augmentation de la porosité du cermet dans les zones affectées par le vieillissement, réduisent la surface active de l'électrode et diminuent sa conductivité électrique. Ainsi, une diminution des performances a été remarquée sur des périodes de vieillissement de 72h. Bien qu'une stabilité excellente a été obtenue à $R_{MIX}=2$ pour les piles supportées à l'anode sous une atmosphère riche en méthane, une dégradation de la pile est attendue pour des périodes de tests prolongées.

L'élaboration de matériaux d'anode mieux adaptés au fonctionnement en chambre unique constitue un aspect de première importance pour le développement d'une micro-pile. Les problèmes de vieillissement mentionnés précédemment sont reliés à la volatilisation du nickel à l'anode, ce qui suggère soit de se tourner vers de nouveaux matériaux ou d'ajouter d'autres éléments à l'anode qui favoriseront l'atteinte d'une

meileur stabilité. Un matériau d'anode approprié devrait démontrer des propriétés multifonctionnelles favorisant autant la catalyse hétérogène du méthane que l'oxydation de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone. Afin d'améliorer les rendements de la pile, il serait également intéressant de se tourner vers des matériaux d'anode qui favorisent l'oxydation électrocatalytique du méthane (équation 1.21 et 1.22). Les piles à base de Ni-SDC à l'anode, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.35}$ (CGO) à l'électrolyte et $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ constituent une voie à explorer étant donné que ces matériaux ont été testés avec beaucoup de succès par d'autres groupes de recherche. Il s'agira alors de vérifier qu'avec ces matériaux,. des performances comparables à celles publiées par d'autres groupes peuvent être obtenues avec un rendement élevé et avec une bonne stabilité sur de longues périodes d'utilisation.

Par ailleurs, la fabrication d'une pile aux électrodes imbriquées dont les distances inter-électrodes sont de l'ordre de la dizaine de microns nécessite le développement d'une technique de dépôt appropriée pour les électrodes. Cette technique doit offrir la possibilité de réaliser diverses géométries d'électrodes et de cibler les zones sur lesquelles se fera le dépôt de l'électrode. Elle doit de plus être en mesure de mettre en forme des structures poreuses avec des taux de dépôt élevés et de respecter la stochiométrie souvent complexe des matériaux d'électrodes. À cet égard, l'électrophorèse s'avère une voie fort prometteuse. Cette technique ne requiert pas d'équipement dispendieux, s'adapte bien à la production de masse, est caractérisée par des taux de dépôt élevés et a déjà été utilisée pour réaliser des cermets Ni-YSZ et des cathodes en LSM. Il serait donc très intéressant de pouvoir adapter cette technique à la réalisation d'une micro-pile aux électrodes imbriquées.

Enfin, de nouvelles techniques d'analyse devraient être ajoutées aux tests de routine effectués sur les échantillons étudiés. À cet égard, la spectroscopie d'impédance pourrait apporter des informations complémentaires favorisant une meilleure compréhension du

fonctionnement des piles en chambre unique. Cette technique permettrait de mieux séparer les différents mécanismes de pertes de la pile soumise à des conditions d'opération particulières. Il serait également intéressant d'avoir à notre disposition un montage de spectrométrie de masse capable de quantifier les différents produits de réaction de la pile, incluant la vapeur d'eau générée. Aussi l'étude de piles de plus grandes tailles sera indispensable pour le développement d'un prototype.

RÉFÉRENCES

1. AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE. 2003. *Au-delà de Kyoto : des idées pour l'avenir.* [En ligne] 12 p. http://www.iea.org/Textbase/Papers/allpapers.asp (site consulté le 30 juin 2004)
2. AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE. Division d'analyse économique 2002. *In 2030, Global CO_2 Emissions will be 70% More than Today.* 3 p. http://www.iea.org/Textbase/Papers/allpapers.asp (site consulté le 30 juin 2004)
3. GOUVERNEMENT DU CANADA. 2000. *Plan d'action 2000 du Canada du gouvernement du Canada sur les changements climatiques.* Ottawa : Ministère de l'environnement. 18 p. Catalog n° M22-135/2000F
4. KORDESH, K., SIMADER, G.. 1996. *Fuel Cells and their Applications.* Weinhein : VCH. 375 p.
5. HIBINO, T., IWAHARA H.. 1993. «Simplification of Solid Oxide Fuel Cell System Using Partial Oxidation of Methane». *Chem. Lett.* **7**. 1131-1134
6. HIBINO, T., WANG, S., KAKIMOTO, S., SANO, M.. 1999. «Single Chambre Solid Oxide Fuel Cell Constructed from an Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte». *Electrochem. Solid-State Lett..* **2**(7). 317-319
7. VAN GOOL, W.. 1965. «The possible use of surface migration in fuel cells and heterogeneous catalysis». *Philips Res. Repts.* **20**. 81-93
8. LOUIS, G.A., LEE, J.M., MARICLE, D.L., TROCCIOLA, J.C.. 1979/1981. *Solid Electrolyte Electrochemical Cell.* 16 p. Int. Cl. H01M 8/10. Brevet américain 4248941
9. HIBINO, T., HASHIMOTO A., SUZUKI, M., YANO, M., YOSHIDA S., SANO, M.. 2002. «A Solid Oxide Fuel Cell with a Novel Geometry That Eliminates the Need for Preparing a Thin Electrolyte Film». *J. Electrochem. Soc..* **149**. A195-A200

10. SUNG-JIN, A., MOON, J., LEE, J.-H., KIM, J.. «Fabrication of Single Chamber Mini-Solid Oxide Fuel Cell via Microfluidic Lithography». Fuel Cells Science & Technology, Scientific Advances in Fuel cell Systems (2004, Munich).
11. FLEIGH, J., TULLER, H.L., MAIER, J.. 2004. «Electrodes and electrolyte in micro-SOFCs : a discussion of geometrical constraints». *Solid State Ionics*. **174**. 261-270
12. NAPPORN, T.W., MORIN, F., MEUNIER, M.. 2004. «Evaluation of the Actual Working Temperature of a Single-Chamber SOFC». *Electrochem. Solid-State Letters*. **7** (3). A60-A62
13. NAPPORN, T.W., JACQUES-BÉDARD, X., MORIN, F., MEUNIER, M.. 2004. «Operating Conditions of a Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell». *J. Electrochem. Soc.*. 151(12) (2004) A2088
14. BOCKRIS, J.O'M., REDDY, A.K.N.. 1970. *Modern electrochemistry : an introduction to an interdisciplinary area*. New York : Plenum Pub. Corp. 1432 p.
15. LARMINIE, J., DICKS, A.. 2000. *Fuel Cell Systems Explained*. New York : John Wiley & Sons. 308 p.
16. GROVE, W.R.. 1839. «On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum». *Philos. Mag.*. **14**. 127-130
17. DAVY, H.. 1802. *Nicholson's J. Nat. Phil.* 144
18. NERNST, W.. 1899. «Uber Die Elektrolytische Leitung Fester Körper Bei Sehr Hohen Temperaturen». *Z. Elektrochem.*. **6**. 41-43
19. BAUR, E., PREIS, H.. 1937. «Uber Brennstoff-Ketten Mit Festleitern». *Z. Elektrochem.* **43**. 727-732
20. MINH, N.Q.. 1993. «Ceramic Fuel Cells». *J. Am. Ceram. Soc.*. **76**(3). 563-588
21. YAMAMOTO, O. 2000. «Solid Oxide Fuel Cells : Fundamental Aspects and Prospects». *Electrochimica Acta*. **45**. 2423-2435
22. KAWADA, T., MIZUSAKI, J.. 2003. «Current Electrolytes and Catalysts».*Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 4 : Fuel Cell Technology and Applications*. Sous la direction de Wolf

Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnol Lamm. Chichester : John Wiley & Sons. 987-1001

23. DEES, D.W. CLAAR, T.D., EASLER, T.E., FEE, D.C., MRAZEK, F.C.. 1987. «Conductivity of Porous Ni/ZrO2Y2O3 Cermets». *J. Electrochem. Soc.*. **134**. 2141-2146
24. KUZJUKEVICS, A., LINDEROTH, S.. 1997. «Interaction of NiO with Yttria-Stabilized Zirconia». *Solid State Ionics*. **93**. 255-261
25. CASSIDY, M., LINDSAY, G., KENDALL, K.. 1996. «The Reduction of Nickel-Zirconia Cermet Anodes and the Effects on Supported Thin Electrolytes». *J. Power Sources*. **61**. 189-192
26. TINTINELLI, A., RIZZO, C., GIUNTA, G.. 1994. «Ni-YSZ Porous Cermets : Microstructure and Electrical Conductivity». *Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cells Forum*. Baden : U.Bossen. **1**. 455-464
27. BROWN, M.S., SAMMES, N.M., MOGENSEN, M.. 1997. «Relationships between Fabrication Procedures, Structure and Conductivity of Ni/YSZ Cermet Anodes». *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*. New Jersey : The Electrochemical Society. **97-40**, 861-867
28. ITOH, H., YAMAMOTO, T., MORI, M., HORITA, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H., DOKIYA, M.. 1997. «Configuration and Electrical Behavior of Ni-YSZ Cermet with Novel Microstructure for Solid Oxide Fuel Cell Anodes». *J. Electrochem. Soc.*. **144**. 641-646
29. MÜLLER, A.C., HERBSTRITT, D., IVERS-TIFFÉE, E.. 2002. «Development of a Multilayer Anode for Solid Oxide Fuel Cells». *Solid State Ionics*. **152-153**. 537-542
30. FUKUI, T., OHARA, S., NAITO, M., NOGI, K.. 2003. «Synthesis of NiO-YSZ Composite Particles for an Electrode of Solid Oxide Fuel Cells by Spray Pyrolysis». *Powder Technology*. **132**. 52-56

31. FUKUI, T., OHARA, S., NAITO, M., NOGI, K.. 2003. «Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Composite Particles». *Powder Technology*. **23**. 2963-2967

32. HAMMOUCHE, A., SIEBERT, E., HAMMOU, A., KLEITZ, M.. 1991. «Electrocatalytic Properties and Nonstoichiometry of the High Temperature Air Electrode $La_{1-x}Sr_xMnO_3$». *J. Electrochem. Soc.*. **138** (5). 1212-1216

33. MORI, M., HIEI, Y., SAMMES, N.M., TOMPSETT, G.A.. 2000. «Thermal-Expansion Behaviors and Mechanisms for Ca- or Sr-Doped Lanthanum Manganite Perovskites under Oxidizing Atmospheres». *J. Electrochem. Soc.*. **147** (4). 1295-1302

34. VAN ROOSMALEN, J.A.M., CORDFUNKE, E.H.P.. 1992. «Chemical Reactivity and Interdiffusion of $(La,Sr)MnO_3$ and $(Zr,Y)O_2$ Solid Oxide Fuel Cell Cathode and Electrolyte Materials». *Solid State Ionics*. **52**. 303-312

35. WEBER, A. 1996. «Interaction between microstructure and electrical properties of screen printed cathodes in SOFC single cells», Denki Kagaku, *J.Electrochem. Soc. Jpn.*. **64**(6). 582-589

36. VIRKAR, A.V., CHEN, J., TANNER, C.W., KIM, J.-W.. 2000. «The Role of Electrode Microstructure on Activation and Concentration Polarizations in Solid Oxide Fuel Cells». *Solid State Ionics*. **131**.189-198

37. DE SOUZA, S., VISCO, S.J., DE JONGHE, L.C.. 1997. «Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low Temperature». *Solid State Ionics*.**98**. 57-61

38. WILL, J., MITTERDORFER, A., KLEINLOGEL, C., PEREDNIS, D., GAUCKLER, L.J.. 2000. «Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel Cells». *Solid State Ionics*. **131**. 79-96.

39. NEGISHI, H., SAKAI, N., YAMAJI, K., HORITA, T., YOKOKAWA, H.. 2000. «Application of Electrophoretic Deposition Technique to Solid Oxide Fuel Cells». *J. Electrochem. Soc.*. **147**(5). 1682-1687

40. KOBAYASHI, K., TAKAHASHI, I., SHIONO, M., DOKIYA, M.. 2002. «Supported Zr(Sc)O2 SOFC for Reduced Temperature Prepared by Electrophoretic Deposition». *Solid State Ionics.* **152-153**. 591-596

41. BOHAC, P., GAUCKLER, L.. 1999. «Chemical Spray Deposition of YSZ and GCO Solid Electrolyte Films». *Solid State Ionics.* **119.** 317-321

42. CHARPENTIER, P., FRAGNAUD, P., SCHLEICH, D.M., GEHAIN, E.. 2000. «Preparation of Thin Film SOFCs working at Reduced Temperature». *Solid State Ionics.* **135**. 373-380

43. NAGATA. A., OKAYAMA, H.. 2002. «Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Device Having a Three-Layer Structure Grown by RF Magnetron Sputtering». *Vacuum.* **66**. 523-529

44. HOBEIN, B., TIETZ, F., STÖVER, D., KREUTZ, E.W.. 2002. « Pulsed Laser Deposition of Yttria Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cell Applications». *J. Power Sources.* **105**. 239-242

45. MATHEWS, T., MANORAVI, P., ANTONY, M.P., SELLAR, J.R., MUDDLE, B.C.. 2000. «Fabrication of $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(X+Y)/2}$ Thin Films by Pulsed Laser Ablation». *Solid State Ionics.* **135**. 397-402

46. IVERS-TIFFÉE, E., WEBER. A., HERBSTRITT, D.. 2001. « Materials and Technologies for SOFC-Components». *Journal of the European Ceramic Society.* **21**. 1805-1811

47. YAMAMOTO, O.. 2003. «Low Temperature Electrolytes and Catalysts». *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 4 : Fuel Cell Technology and Applications.* Sous la direction de Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnol Lamm. Chichester : John Wiley & Sons. 1002-1014

48. ISHIHARA, T.. 2003 «Novel Electrolytes operating at 400°C-600°C». *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 4 : Fuel Cell Technology and Applications.* Sous la direction de Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnol Lamm. Chichester : John Wiley & Sons. 1109-1122

49. DE SOUZA, S., VISCO, S.J., DE JONGHE, L.C.. 1997. «Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Based on YSZ Thin-Film Electrolyte». *J. Electrochem. Soc.*. **144**. L35-L37

50. KIM, J.-W., VIRKAR, A.V., FUNG, K.-Z., MEHTA, C., SINGHAL, S.C.. 1999. «Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells». *J.Electrochem. Soc.*. **146**. 69-78

51. UCHIDA, H., SUZUKI, H., WATANABE, M.. 1998. «High-Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells». *J.Electrochem. Soc.*. **145**. 615-620

52. MARINA, O.A., BAGGER, C., PRIMDHAL, S., MOGENSEN, M..1999. «A solid oxide fuel cell with gadolinia-doped ceria anode : preparation and performance». *Solid State Ionics*. **123**. 199-208

53. PRIMDHAL, S., MOGENSEN, M.. 2002. «Mixed Conductor Anodes : Ni as Electrocatalyst for Hydrogen Conversion». *Solid State Ionics*. **152-153**. 597-608

54. SAUVET, A.-L., FOULETIER, J.. 2001. «Electrochemical Properties of a New Type of Anode Material $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-\delta}$ for SOFC under Hydrogen and Methane at Intermediate Temperatures». *Electrochimica Acta*. **47**. 987-995

55. UCHIDA, H., SUZUKI, H., WATANABE, M.. 1998. «High-Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells». *J.Electrochem. Soc.*. **6** (9). A174-A177

56. WANG, L.S., BARNETT, S.A.. 1993. «Sputter-deposited medium-temperature solid oxide fuel cells with multi-layer electrolytes». *Solid State Ionics*. **61**. 273-276

57. TSAI, T., BARNETT, S.A.. 1998. «Effect of Mixed-Conducting Interfacial Layers on Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance». *J. Electrochem. Soc.*. **145**. 1696-1701

58. WANG, S., JIANG, Y., ZHANG, Y., YAN, J., WENZHAO, L.. 1998. «The Role of 8 mol % Yttria Stabilized Zirconia in the Improvement of Electrochemical Performances of Lanthanum Manganite Composite Electrodes». *J. Electrochem. Soc.*. **6**. 1932-1939

59. JORGENSEN M.J., PRIMDAHL, S., BAGGER, C., MOGENSEN, M.. 2001. «Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Performance of LSM-YSZ Composite Cathodes». *Solid State Ionics*. **139**. 1-11

60 JIANG, S.P., LENG Y.G., CHAN, S.H., KHOR, K.A.. 2003. «Development of (La,Sr)MnO3-Based Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell». *Electrochem. Solid-State Lett.*. **6**(4). A67-A70.

61. MURRAY, E.P., BARNETT, S.A.. 2001. «(La,Sr)MnO_3-(Ce,Gd)O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells». *Solid State Ionics*. **143**. 265-273

62. SKINNER, Stephen J.. 2001. «Recent Advances in Perovskite-Type Materials for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes». *Int. J. Inorg. Mat.*. **3**. 113-121

63. GODICKEMEIER, M., SASAKI, K., GAUCKLER, L.J., REISS, I.. 1997. «Electrochemical Characteristics of Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceria Electrolytes». *J. Electrochem. Soc.*. **144**. 1635-1646

64. XIA, C., CHEN, F., LIU, M. 2001. «Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Screen Printing». *Electrochem. Solid-State Lett.*. **4**. A52-A54

65. PRIESTNALL, M.A., KOTZEVA, V.P., FISH, D.J., NILSSON, E.M.. 2002. «Compact Mixed-Reactant Fuel Cells». *J. Power Sources*. **106**. 21-30

66. EYRAUD, C., LENOIR, J., GÈRY, M.. 1961. «Piles électrochimiques utilisant les propriétés chimiques des adsorbat». *C.R. Acad. Sci.*. **Ser. C 252**.1599-1600

67. DYER, C.. 1990. «A Novel Thin-Films electrochemical Device for Energy Conversion». *Nature*. **343**. 547-548

68. GOTTESFELD, S.. 1990. «Thin-Film Fuel Cells». *Nature*. **345**. 673

69. MOSELEY, P.. 1990. «Sensing Reducing Gases». *Nature*. **346**. 23

70. RIESS, I., VAN DER PUTT, P.J.. SCHOONMAN, J.. 1995. «Solid Oxide Fuel Cells Operating on Uniform Mixtures of Fuel and Air». *Solid State Ionics*. **82**. 1-4

71. ASANO, K., HIBINO, T., IWAHARA, H.. 1995. «A Novel Solid Oxide Fuel Cell System Using the Partial Oxidation of Methane». *J. Electrochem. Soc.*. **142**(10). 3241-3245

72. HIBINO, T., USHIKI, K., SATO, T., KUWAHARA, Y.. 1995. «A Novel Cell Design for Simplifying SOFC System». *Solid State Ionics*. **81**. 1-3

73. HIBINO, T., USHIKI, K., KUWAHARA, Y.. 1996. «New Concept for Symplifying SOFC System». *Solid State Ionics*. **91**. 69-74

74. ASANO, K., IWAHARA, H.. 1995. «Performance of a One-Chamber Solid Oxide Fuel Cell with a Surface-Modified Zirconia Electrolyte». *J. Electrochem. Soc.*. **144**(9). 3125-3130

75. HIBINO, T., KUWAHARA, Y., WANG, S.. 1999. «Effect of Electrode and Electrolyte Modification on the Performance of One-Chamber Solid Oxide Fuel Cell». *J. Electrochem. Soc.*. **146**(8). 2821-2826

76. HIBINO, T., WANG S., KAKIMOTO S., SANO M.. 2000. «One-Chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode». *Solid State Ionics*. **127**. 89-98

77. HIBINO, T., TSUNEKAWA, H., TANIMOTO, S., SANO, M.. 2000. «Improvement of a Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs». *J. Electrochem. Soc.*. **147** (4). 1338-1343

78. HIBINO, T., HASHIMOTO, A., INOUE, T., TOKUNO, J.-I., YOSHIDA, S.-I., SANO, M.. 2000. «A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures». *Science*. **288**. 2031-2033

79. HIBINO, T., HASHIMOTO, A., INOUE, T., TOKUNO, J.-I., YOSHIDA, S.-I., SANO, M.. 2000. «Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperatures with Various Hydrocarbon-Air Mixtures». *J. Electrochem. Soc.*. **147** (8). 2888-2892

80. HIBINO, T., HASHIMOTO, A., INOUE, T., TOKUNO, J.-I., YOSHIDA, S.-I., SANO, M.. 2002. «A Solid Oxide Fuel Cell Using an Exothermic Reaction as the Heat Source». *J. Electrochem. Soc.*. **148**(6). A544-A549

81. HIBINO, T., HASHIMOTO, A., YANO, M., SUZUKI, M., YOSHIDA, S.-I., SANO, M.. 2002. «High Performance Anodes for SOFCs Operating in Methane-Air Mixture at Reduced Temperatures». *J. Electrochem. Soc.*. **149**(2). A133-A136

82. TOMITA, A., HIRABAYASHI, D., HIBINO, T., NAGAO, M., SANO, M.. 2005. «Single-Chamber SOFCs with a Ce0.9Gd0.1O1.95 Electrolyte Film for Low-Temperature Operation». *Electrochem. Solid-State Letters*. **8**(1) A63-A65

83. BAY, L., HORITA, T., SAKAI, N., ISHIKAWA, M., YAMAJI, K., YOKOKAWA, H.. 1998. «Hydrogen Solubility in Pr-doped and Undoped YSZ for a One Chamber Fuel Cell». *Solid State Ionics*. **113-115**. 363-367

84. STEFAN, I.C., JACOBSON, C.P., VISCO, S.J., DE JONGHE, L.C.. 2004. «Single Chamber Fuel Cell : Flow Geometry, Rate and Composition Considerations». *Electrochem. Solid-State Letters*, **7**(7) A198-A200

85. SUZUKI, T., JASINSKI, P., PETROVSKY, V., ANDERSON, H.U, DOGAN, F.. 2004. «Anode Supported Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell in CH4-Air Mixture». *J. Electrochem. Soc.*. **151**(9) A1473-A1476

86. ZHAN, Z., LIU, J.,BARNETT, S.A.. 2004. Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on propane-air fuel mixtures». *Applied Catal. A*, **262** 255-259

87. COIA, Cedric. *Fabrication et caractérisation d'une micro-pile a combustible a électrolyte d'oxyde solide.* 2001. 126 p.. Mémoire de maîtrise, Département de génie physique et de génie des matériaux, École Polytechnique de Montréal.

88. SHAO, Z., HAILE, S.M.. 2004.«A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells». *Nature*, **431**, 170-173

89. NAPPORN, T.W., ROBERGE, R., SAVOIE, S., JACQUES-BÉDARD, X., MEUNIER, M. «Combustion and Catalytic Processes in a Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell». Fuel Cells Science & Technology, Scientific Advances in Fuel cell Systems, (2004, Munich).

90. QUENNEVILLE, E.. 1999. *Propriétés Électroniques des Couches Minces de La0.5Sr0.5MnO3.* 131 p. Mémoire de maîtrise en génie physique, École Polytechnique de Montréal.

91. MIZUSAKI, J., SAITO, T., TAGAWA, H.. 1996. «A Chemical Diffusion-Controlled Electrode Reaction at the Compact $La_{1-x}Sr_xMnO_3$/Stabilized Zirconia Interface in Oxygen Atmospheres». **143** (10). 3065-3072

92. WANG, L.S., BARNETT, S.A.. 1992. «Deposition, Structure, and Properties of Cermet Thin Films Composed of Ag and Y-Stabilized Zirconia». *J. Electrochem. Soc.*. **139**. 1134-1140

93. WANG, L.S., BARNETT, S.A.. 1993. «Sputter-Deposited Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Multi-Layer Electrolytes». *Solid State Ionics*. **61**. 273-276

94. YAMAMOTO, O., TAKEDA, Y., KANNO, R., NODA, M.. 1987. «Perovskite-Type Oxides as Oxygen Electrodes for High Temperature Oxide Fuel Cells». *Solid State Ionics*. **22**. 241-246

95. HAYASHI, K., YAMAMOTO, O., NISHIGAKI, Y., MINOURA, H.. 1997. «Sputtered La0.5Sr0.5MnO3-Yttria Stabilized Zirconia Composite Film Electrodes for SOFC». *Solid State Ionics*. **98**. 49-55

96. OHRING, M. *The Material Science of Thin Films*. San Diego : Academic Press. 1991. 704 p.

97. ZHANG, X., HAYWARD, D.O., MINGOS, D.M.P.. 2003. «Further studies on oscillations over nickel wires during the partial oxidation of methane». *Catal. Letters*. **86**. 235-243

98. TULENIN, Y.P., SINEV, M.Y,., SAVKIN V.V., KORCHAK, V.N., 2004. «Dynamic behaviour of Ni-containing catalysts during partial oxidation of methane to synthesis gas». *Catal. Today*.**91-92**. 155-159

99. CHOUDHARY, V.R. RAJPUT, A.M., PRABHAKAR, B., MAMMAN, A.S.. 1998. «Partial oxidation of methane to CO and H2 over nickel and/or cobalt containing ZrO2, ThO2, UO2, TiO2 and SiO2 catalysts». *Fuel,* **77**. 1803-1807

100. ASHCROFT, A.T., CHEETHAM, A.K., FOORD, J.S., GREEN, M.L.H., GREY, C.P., MURRELL, A.J., VERNON, P.D.F.. 1990. «Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts». *Nature*. **344.** 319-321

101. NAMMENSMA, P., OUWELTJES, J.P. VAN DRUTEN, G., RIETVELD, B., HUIBERTS, R., Fuel Cell Seminar 2002, Palm Springs CA, Nov. 18-21, 2002

102. TORNIAINEN, P.M., CHU, X., SCHIMDT, L.D.. 1994. «Comparison of Monolith-Supported Metals for the Direct Oxidation of Methane to Syngas». *J. Catal.*. **146.** 1-10

103. GUBNER, A., LANDES, H., METZGER, J., SEEG, H., STUBNER, R.. «Investigations into the degradation of the cermet anode of a solid oxide fuel cell». SOFC V. **97-18** (1997)

104. APPLEBY, A.J.. 1994. « Fuel cell electrolytes: evolution, properties. and future prospects». *J. Power Sources.* **49**. 15-34

105. MURRAY, E.P., TSAI, T.S., BARNETT, S.A.. 1999. «A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-Based Anode». *Nature.* **400**. 649-651

106. FINNERTY, C.M., COE, N.J., CUNNINGHAM, R.H., ORMEROD, R.M.. 1998. «Carbon Formation on and Deactivation of Nickel-Based/Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells Running on Methane». *Catal. Today.* **46**. 137-145

107. BROWN, M., PRIMDAHL, S., MOGENSEN, M.. 2000. «Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells». *J. Electrochem. Soc.*. **147**(2). 475-485

108. OUTOKOUMPU, *HSC Chemistry*, version 4.1, Pori (Finlande) 2001.

109. NAPPORN, T.W., SAVOIE, S. ROBERGE R., JACQUES-BÉDARD, X., MEUNIER, M.. «Single-Chamber SOFC : Comparing Dry and Humidified Conditions». *Annual Meeting of the Electrochemical Society* (2005, Québec)

110. GUILLODO, M.. VERNOUX, P., FOULETIER, J.. 2000. «Electrochemical properties of Ni-YSZ cermet in solid oxide fuel cells : Effect of current collecting». *Solid State Ionics.* **127**. 99-107

111. SHAO, Z., HAILE, S.M., AHN, J., RONNEY, P.D., ZHAN, Z., BARNETT, S.A.. 2005. «A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density». *Nature.* **435**. 795-798

112. BEBELIS, S., NEOPHYTIDES, S., VAYENAS, C.. 1994. « Kinetic and electrokinetic behaviour of the Ni-YSZ-cermet electrode in the methane steam

reforming reaction ». Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Baden : U.Bossen. **1**. 197-202

113. EGUCHI, K.. 2003. «Internal Reforming». *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 4 : Fuel Cell Technology and Applications*. Sous la direction de Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnol Lamm. Chichester : John Wiley & Sons. 1057-1069
114. VERNOUX, P., GUINDET, J., KLEITZ, M.. 1998. «Gradual Internal Methane Reforming in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells». *J. Electrochem. Soc.*. **145**. 3487-3492
115. VERNOUX, P., GUILLODO, M., FOULETIER, J., HAMMOU, A.. 2000. «Alternative Anode Material for Gradual Methane Reforming in Solid Oxide Fuel Cells». *Solid State Ionics*. **135**. 425-431
116. STEELE, B.C.H., MIDDLETON, P.H., RUDKIN, R.A.. 1990.«Material Science Aspects of SOFC Technolology with Special Reference to Anode Development». *Solid State Ionics*. **40-41**. 388-393
117. WANG, J., JANG, J.-C., HUANG, T.-J.. 2003. «Study of Ni-Samaria-Doped Ceria Anode for Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells». *J. Power Sources*. **122**. 122-131
118. BARNETT, S.A.. 2003. «Direct Hydrocarbons SOFCs».*Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 4 : Fuel Cell Technology and Applications*. Sous la direction de Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnol Lamm. Chichester : John Wiley & Sons. 1002-1014
119. GORTE, R.J., VOHS, J.M.. 2002. «Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon». *J. Power Sources*. **106**. 10-15
120. GORTE, R.J., VOHS, J.M.. 2003. «Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbons». *J. Catal.*. **216**. 477-486
121. LU, C., WORREL, W.L., WANG, C., PARK, S., KIM, H., VOHS, J.M., GORTE, R.J.. 2002. «Development of Solid Oxide Fuel Cells for the Direct Oxidation of Hydrocarbon Fuels». *Solid State Ionics*. **152-153**. 393-397

ANNEXE 1 – ASSEMBLAGE DES PILES

Typiquement, une pile SOFC fournit une densité de puissance de l'ordre de quelques centaines de mW/cm^2. Pour produire la puissance voulue pour une application donnée, plusieurs piles sont reliées électriquement en série ou en parallèle à l'aide d'interconnexions. Un assemblage de piles (*stack*) est alors constitué. Les piles à combustible peuvent être fabriquées selon plusieurs designs. Dans le cas des piles de type SOFC, les deux types les plus répandus sont les piles planaires et tubulaires. Le choix d'un design influence fortement les caractéristiques des assemblages de piles telles leurs performances, leur coût, leurs méthodes de fabrication, etc.

Comme le montre la figure A1.1, les électrodes et l'électrolyte d'une pile tubulaire forment des cylindres concentriques dont l'une des extrémités est fermée. L'air est introduit à l'intérieur du tube alors que le combustible circule à l'extérieur. L'étanchéité entre le compartiment anodique et cathodique est assurée par la géométrie de la pile qui fait en sorte qu'ils sont séparés par le matériau dense de l'électrolyte ou de l'interconnexion. L'air est introduit dans un tube interne placé au centre de la pile qui se termine près de l'extrémité fermée de la pile. Durant ce parcours, la chaleur produite par la pile réchauffe l'air avant son arrivée à la cathode. Du côté de l'anode, une partie des produits de réactions formés comme H_2O et CO_2, recircule dans le compartiment anodique pour procéder au reformage interne du combustible. La fraction non consommée du combustible brûle avec le surplus d'oxygène à la sortie de la pile. Les gaz de sortie qui proviennent de cette combustion contiennent une énergie thermique disponible pour diverses applications, comme le fonctionnement d'une turbine. Ce système est configuré de telle sorte que le joint d'étanchéité est placé autour du tube d'entrée d'air dans une zone où la température est plus faible que la température d'opération de la pile. Le matériau scellant n'a donc pas à supporter une température élevée ce qui simplifie les contraintes techniques qui lui sont associées. Les coûts importants de fabrication reliés à la géométrie des piles et les pertes ohmiques élevées

dans les électrodes sont les principaux inconvénients des piles tubulaires. Ces pertes sont importantes puisque les électrons doivent parcourir un long trajet dans le plan des électrodes pour rejoindre les interconnexions.

La simplicité inhérente des piles tubulaires leur a permis de se développer davantage que les piles planaires. La majorité des unités SOFC mises en fonction à ce jour opèrent à partir de piles tubulaires. Un enjeu important pour ce type de pile consiste à remplacer le coûteux procédé de fabrication CVD/EVD par des méthodes de fabrication par voie liquide plus abordables.

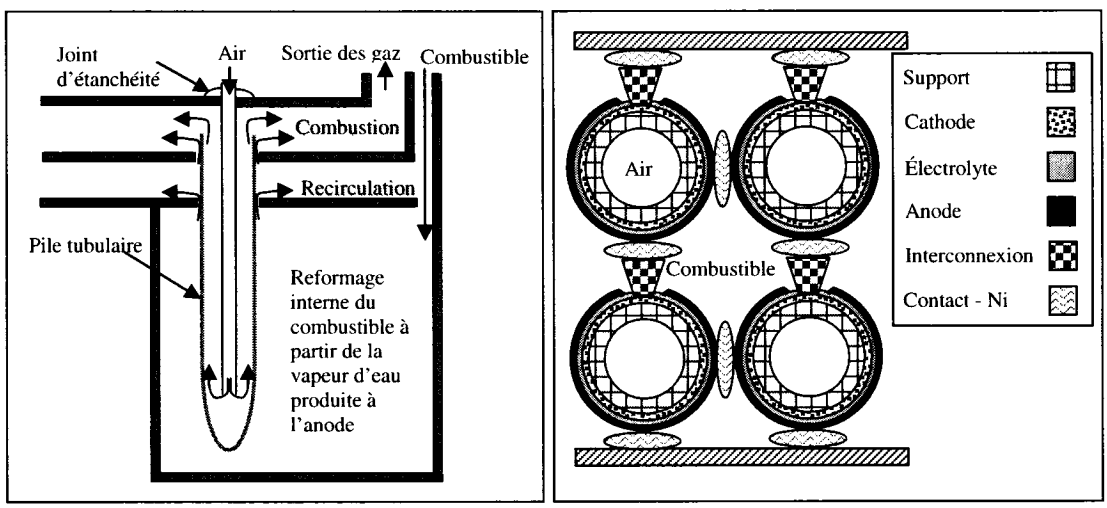

Figure A1.1 Schéma explicatif du fonctionnement des piles tubulaires (à gauche). Vue de coupe d'un assemblage de piles tubulaires (à droite)

Les assemblages de piles planaires, dont un exemple est illustré à la figure A1.2 sont des systèmes caractérisés par une densité de puissance par unité de volume plus élevée que les assemblages de piles tubulaires puisqu'ils sont plus compacts. Aussi, les pertes ohmiques aux électrodes sont faibles puisque les électrons circulent perpendiculairement au plan des électrodes pour rejoindre les interconnexions, ce qui représente une distance de quelques dizaines de microns seulement. Enfin, la possibilité d'utiliser des méthodes de mise en forme traditionnelles des matériaux céramiques pour l'élaboration des

différents composants de la pile constitue un autre avantage important du design planaire. Ces techniques sont peu dispendieuses et contribuent à réduire le coût de fabrication des systèmes. Les interconnexions sont appelées à jouer plus d'un rôle dans le cas des assemblages de piles planaires. En plus d'assurer le contact électrique entre les différentes piles, elles servent également à canaliser les différents gaz à travers le système tout en assurant son étanchéité. Elles prennent donc la forme de plaques minces sur lesquelles sont gravées des sillons qui acheminent séparément le combustible et le comburant vers l'anode et la cathode. Toutefois, des joints d'étanchéités doivent être déposés aux extrémités des électrodes aux points de contacts avec l'interconnexion afin d'éviter les fuites de gaz. Les matériaux utilisés à cette fin doivent supporter une température correspondante à celle de la pile. Comme ils sont soumis à des contraintes thermiques importantes, ces joints peuvent fissurer à long terme et entraîner des fuites de gaz.

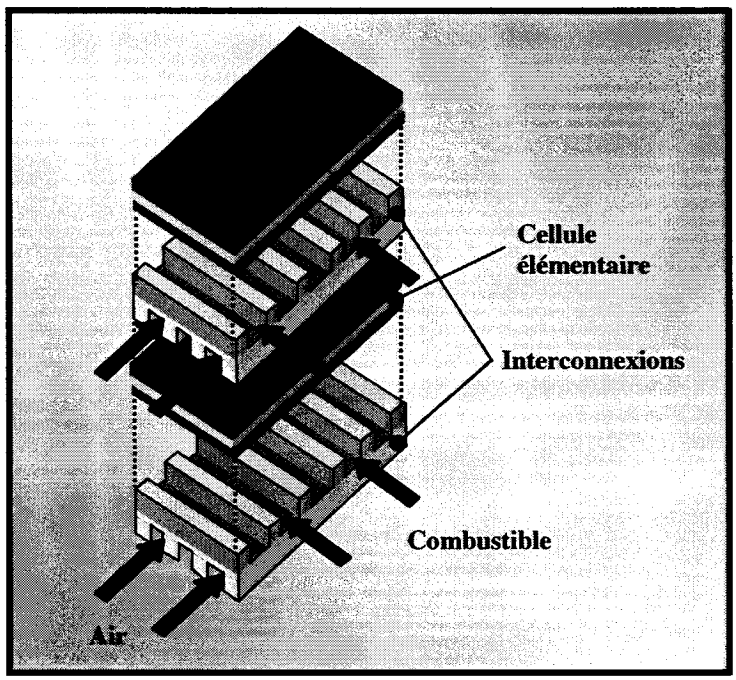

Figure A1.2 Assemblage de piles planaires

ANNEXE 2 – UTILISATION D'HYDROCARBURES COMME COMBUSTIBLES

A2.1 Reformage des hydrocarbures

Généralement, les réactions électrochimiques impliquant directement les hydrocarbures se déroulent trop lentement pour générer des puissances intéressantes avec une efficacité élevée. Cependant, les hydrocarbures peuvent être transformés par reformage en combustible de synthèse (hydrogène et CO par exemple). Ce reformage peut être réalisé de façon externe par l'intermédiaire d'un module qui remplit cette fonction. Cette option est surtout considérée pour les systèmes de piles fonctionnant à basse température. Elle implique toutefois une augmentation du volume et des coûts du système. Afin de convertir efficacement le combustible, les réactions de reformage sont conduites à une température élevée. Puisque les SOFC opèrent dans de telles conditions, il est possible de procéder au reformage interne du combustible. Ceci constitue une autre alternative envisageable pour la transformation du combustible. Dans ce cas, sa conversion chimique a lieu directement à l'anode. Cet aspect des piles SOFC est particulièrement attrayant puisqu'il simplifie considérablement l'utilisation directe d'hydrocarbures dans une pile.

Il existe différents types de reformage des hydrocarbures : le reformage à sec (*dry reforming*) à partir de CO_2, le reformage par oxydation partielle à partir d'oxygène et le reformage à partir de vapeur d'eau (*steam reforming*), qui est la forme la plus répandue. Le reformage à partir de vapeur d'eau est réalisé en deux étapes, représentées ci-dessous par les équations (A2.1) et (A2.2). Les réactions ont été écrites pour le cas du méthane mais des réactions similaires ont lieu pour les différents hydrocarbures. Dans un premier temps, le méthane est converti en hydrogène et en monoxyde de carbone par la réaction de reformage vapeur (A2.1). Le CO réagit à son tour avec l'eau pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone selon la réaction de gaz à l'eau (A2.2).

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad (A2.1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (A2.2)$$

Le nickel se révèle un bon catalyseur pour ces réactions. Par conséquent, le cermet Ni-YSZ peut être employé pour procéder au reformage interne. Ce type de reformage comporte néanmoins quelques inconvénients. Il nécessite l'introduction d'une importante quantité de vapeur d'eau avec le combustible pour éviter les réactions de dépôt de carbone. En effet, le nickel est également un excellent catalyseur pour la réaction de craquage du méthane (A2.3) et la réaction de Boudouard (A2.4).

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (A2.3)$$

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (A2.4)$$

Le dépôt de carbone est nuisible au bon fonctionnement de l'anode puisqu'il mène au recouvrement de la surface de l'électrode et à la réduction de sa surface active. Un fort dépôt de carbone peut même entraîner la formation de fractures dans le cermet. Bien que l'ajout d'une quantité de vapeur d'eau suffisante au combustible empêche ces réactions, elle réduit significativement les performances d'une pile. La présence d'une pression partielle importante de vapeur d'eau à l'anode réduit le potentiel en circuit ouvert de la pile, augmente ses pertes par activation et affecte la diffusion des autres gaz dans l'électrode. Le ratio vapeur/carbone (nombre de moles de vapeur d'eau par moles de carbone du mélange gazeux) devrait être supérieur à 2 pour éviter le dépôt de carbone sur le cermet Ni-YSZ [112].

Un second problème associé au reformage interne concerne l'apparition de contraintes thermiques importantes dans la pile. La réaction de reformage vapeur (A2.1) est une réaction fortement endothermique qui se déroule rapidement sur le nickel. Par conséquent, les réactions de reformage ont lieu principalement en amont de la pile. Lors de l'introduction des gaz, cette partie de la pile subit une diminution prononcée de sa température par rapport à celle située près de la sortie du mélange gazeux, constitué principalement des produits de reformage. Le gradient de température qui s'établit dans la pile est suffisant pour l'endommager. Ce gradient de température peut être contrôlé en

répartissant le reformage plus uniformément sur toute la surface de l'anode [113]. Ceci nécessite de réduire la vitesse des réactions de reformage en modifiant l'activité catalytique du nickel. Dans le même ordre d'idée, Vernoux et *coll.* suggèrent un reformage graduel à partir de la vapeur d'eau produite par les réactions électrochimiques afin de réduire la quantité de vapeur d'eau injectée au combustible avant son arrivée à la pile [114,115].

A2.2 Oxydation directe des hydrocarbures

Pour les piles SOFC, les hydrocarbures peuvent être oxydés directement à l'anode par voie électrochimique sans requérir d'étape intermédiaire de reformage. Cette alternative est très intéressante puisque le combustible est consommé de façon plus efficace que par reformage. Les réactions d'oxydation directe souhaitées sont les réactions d'oxydation totale ou partielle représentées par les équations (A2.5) et (A2.6) pour le cas spécifique du méthane. L'oxydation totale est préférable puisque le combustible y est utilisé de façon plus complète que par oxydation partielle.

$$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e^- \quad (A2.5)$$

$$CH_4 + O_2- \rightarrow CO + 2H_2 + 4e^- \quad (A2.6)$$

Contrairement au reformage, cette méthode ne nécessite pas l'addition de vapeur d'eau au combustible. Il est donc théoriquement possible d'obtenir un meilleur rendement des piles par oxydation directe. En pratique cependant, ces réactions sont lentes et entraînent des pertes par activation très élevées.

Une difficulté inhérente à l'exploitation d'hydrocarbures par voie d'oxydation directe concerne la formation de carbone à l'anode. Les réactions (A2.3) et (A2.4) sont des réactions nuisibles au bon fonctionnement des piles qui peuvent être évitées en utilisant des matériaux d'électrodes appropriés et en opérant dans des conditions où ces réactions sont défavorisées. Comme ces réactions sont endothermiques et se produisent spontanément à température élevée, les piles fonctionnant sur le principe d'oxydation

directe sont exploitées à des températures inférieures à 800°C. L'utilisation du nickel à l'anode est rendue délicate puisqu'il s'agit d'un bon catalyseur pour les réactions de formation de carbone. Une faible température d'opération, l'addition d'une petite quantité de molybdène à l'anode, l'introduction d'un faible débit de vapeur d'eau ou la présence d'un flux d'ions oxygène important à travers l'électrolyte sont des facteurs qui contribuent à limiter le dépôt de carbone [105,106]. Aussi, le recours à l'oxyde de cérium dopé à l'anode s'avère avantageux : il est stable en présence de méthane et favorise l'oxydation des hydrocarbures puisque sa conductivité mixte en atmosphère réductrice augmente la surface de réaction de l'anode [116,117]. Cependant, l'utilisation d'hydrocarbures plus lourds que le méthane sur des anodes à base de Ni mènent inévitablement à la formation de carbone suite à leur dissociation sur la surface du catalyseur [118]. Pour cette raison, différents matériaux d'anode mieux adaptés au fonctionnement en oxydation directe sont actuellement développés.

Une première approche consiste à remplacer le nickel du cermet par un métal moins favorable au dépôt de carbone. Le cuivre est un candidat intéressant puisqu'il est un bon conducteur électrique et qu'il est relativement inerte pour les réactions de craquage des hydrocarbures. Toutefois, son activité électrocatalytique pour les réactions électrochimiques au sein de la pile est faible et requiert l'ajout d'autres composants plus actifs. Gorte et *coll.* ont démontré qu'un cermet Cu/YSZ est stable en présence d'hydrocarbures mais l'ajout d'oxyde de cérium dopé est indispensable pour générer une densité de puissance raisonnable [119]. Le point de fusion relativement bas de l'oxyde de cuivre (1235°C pour Cu_2O et 1326°C pour CuO) a nécessité le développement de techniques spéciales de fabrication du cermet [120,121] puisque les méthodes traditionnelles de mise en forme de matériaux céramiques requièrent un frittage, généralement fait à très haute température. Par conséquent, l'anode peut être fabriquée en déposant une couche de YSZ très poreuse sur l'électrolyte dense selon une méthode conventionnelle. Par la suite, le cuivre et l'oxyde de cérium sont introduits dans la structure poreuse par imprégnation à partir de précurseurs de nitrates de cuivre et de

cérium et dont le traitement thermique est réalisé à basse température. La stabilité à long terme des cermets à base de cuivre demeure un aspect à étudier et à développer puisque la faible température de fusion de ce métal est susceptible de favoriser le frittage des grains sur de longues périodes d'utilisation.

Ensuite, plusieurs céramiques comme la série des $LaCrO_3$ dopés ont aussi été envisagées comme matériau d'anode [118]. Celles-ci ont l'avantage d'être plus stables que les métaux pour une gamme étendue de combustibles et sont plus tolérantes aux impuretés comme le soufre. Par contre, leur activité électrocatalytique est beaucoup plus faible pour les réactions d'oxydation désirées.

En résumé, l'utilisation d'hydrocarbures par oxydation directe est une voie encore relativement récente mais très prometteuse. L'élaboration de nouveaux matériaux est indispensable pour parvenir à des performances satisfaisantes.