

Production d'énergie à partir d'une pile a combustible SOFC fonctionnant au méthane sec. Etude de l'influence des matériaux d'anode

Caroline Levy¹, Nakamura, Shiko¹; Hasegawa, Shinichi¹; Yamahara, Keiji²;
Hanamura, Katsunori¹; Ihara, Manabu¹

1. Research Center for Carbon Recycling and Energy, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550
2. Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan
Tel. : 03-5734-3337 - Fax. : 03-5734-3337
E-mail : caroline@chem.titech.ac.jp

Résumé :

Le besoin croissant en énergie nécessite de trouver de nouvelles méthodes de production moins polluantes et plus respectueuses de l'environnement. La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est une alternative aux moyens de production actuels. Elle permet de générer de l'électricité de manière décentralisée et de diminuer l'émission de CO₂. Les piles à combustible fonctionnent en général avec de l'hydrogène, mais les difficultés technologiques liées au caractère dangereux du stockage de l'H₂, orientent les recherches vers des piles fonctionnant à partir d'hydrocarbures tels que le gaz naturel : le méthane (CH₄). Les études actuelles visent également à diminuer la température de fonctionnement de 1000°C à ~700°C. La réaction de production d'H₂ à partir du méthane a lieu dans le compartiment anodique. Les propriétés catalytiques pour la transformation du CH₄ en H₂ dépendent donc du matériau anodique. Le problème essentiel provient du cokage de l'anode sous CH₄ (dépôt de carbone) qui détruit l'activité catalytique de l'anode. Mon sujet de recherche porte sur l'étude d'une SOFC fonctionnant au méthane sec en évaluant les performances de différents matériaux d'anode. Les anodes utilisées sont des cermets de nickel (Ni) et d'oxyde de cériine dopée au Gadolinium (GDC) ou au Samarium (SDC) et les performances de la pile seront comparées à celles obtenues avec les anodes conventionnelles de Ni/ zircone yttrée (YSZ). La pile fonctionne entre 750°C et 900°C avec du méthane sec ou de l'H₂ (référence). Nous observons qu'avec une anode de Ni/ cériine dopée par Gd ou Sm les performances obtenues avec du CH₄ sont meilleures que celles relevées avec de l'H₂, alors que c'est l'inverse qui est observé avec une anode de Ni/YSZ.

Abstract :

The growing need in energy requires to find new methods of production more sustainable and less polluting for the environment. The solid oxide fuel cell (SOFC) is an alternative to the current means of production. It makes it possible to generate electricity in a decentralized way and to decrease the CO₂ emission. The fuel cells function in general with hydrogen, but the technological difficulties related to the hazardous character of the H₂ storage, direct research towards cells functioning with hydrocarbons such as natural gas: methane (CH₄). The present studies also intend to decrease the operating temperature from 1000°C to ~700°C. The reaction of production of H₂ starting from methane takes place in the anodic compartment. The catalytic properties for the transformation of the CH₄ into H₂ thus depend on anodic material. The essential problem comes from the cokage (carbon deposition) of the anode under CH₄, which destroys the catalytic activity of the anode. My research topic is carried out on the study of a SOFC working in a dry methane fuel following various anode materials. The used anodes are a cermet of nickel (Ni) and an oxide, the ceria doped with Gadolinium (GDC) or with Samarium (SDC) and the performances of the cell will be compared with those obtained with the conventional Ni / yttrium-stabilized zirconia (YSZ) anodes. The SOFC functions between 750°C and 900°C with dry methane or H₂ (reference). We observe that with a Ni/ Gd or Sm doped ceria anodes the performances obtained with CH₄ are better than those with H₂, whereas it's the opposite with an anode of Ni/YSZ.

Introduction :

La pile à combustible se présente comme une source d'énergie électrique alternative aux moyens de production actuels. Elle met en jeu une réaction électrochimique entre un combustible, comme l'hydrogène ou le méthane, et un comburant, qui est généralement de l'oxygène pris dans l'air. Dans le cas où elle est directement alimentée en H_2 , elle produit de l'eau, fournit de l'électricité et de la chaleur.

Même si les piles à combustible ne sont pas encore compétitives sur le plan économique, elles présentent toutefois l'avantage sur les autres technologies, d'avoir un meilleur rendement énergétique, de causer beaucoup moins de rejets polluants (NO_x , COV, poussières...) et de lutter contre les émissions de gaz à effet de serre, ainsi que de limiter considérablement les nuisances sonores. Ces arguments, généralement admis par l'ensemble de la communauté scientifique et des acteurs économiques, en font une alternative très probable au moteur thermique et une solution envisageable pour répondre dans l'avenir à la forte demande d'unités décentralisées de cogénération d'électricité et de chaleur, afin de limiter les problèmes de vieillissement des matériaux et de permettre l'utilisation d'interconnecteurs métalliques. La pile à oxyde solide (SOFC) est très bien adaptée pour les applications stationnaires, car sa température de fonctionnement très élevée (de l'ordre de $800^\circ C$) permet d'utiliser directement le gaz naturel sans reformage. De plus, la chaleur résiduelle peut être exploitée à son tour directement, ou servir à produire de l'électricité par le biais d'une turbine à gaz. Dans ce cas, le rendement global pourrait atteindre 80 %.

Les recherches actuelles s'orientent vers la synthèse de nouveaux matériaux permettant aux piles SOFCs de fonctionner à plus basse température que les $800-1000^\circ C$ actuellement utilisées. Un autre objectif important est le développement d'anodes capables de fonctionner avec du gaz naturel, sans souffrir de l'accumulation de carbone due au craquage catalytique. Il y a aujourd'hui deux obstacles majeurs au développement des applications commerciales des piles : des difficultés d'ordre technologique (compacité insuffisante, usure des matériaux trop rapide lors des cyclages, rendements énergétiques perfectibles) et les coûts de fabrication. Actuellement, les recherches visent à diminuer les coûts tout en améliorant les performances.

Principe de la pile :

Parmi les différents types de piles à combustible, la pile SOFC utilise un oxyde solide et met en œuvre des matériaux céramiques conducteurs ionique (conducteur d'oxygène), électronique (e^-) ou mixte (O^{2-} et e^-).

Une pile à combustible à électrolyte solide est composée de l'assemblage de cellules élémentaires tubulaires ou planes. Elle comporte un compartiment cathodique alimenté en comburant (air) et un compartiment anodique alimenté en combustible (H_2 ou CH_4 par exemple), séparées par deux électrodes poreuses canalisant les électrons, et un électrolyte solide dense intermédiaire conducteur des ions O^{2-} (Figure 1).

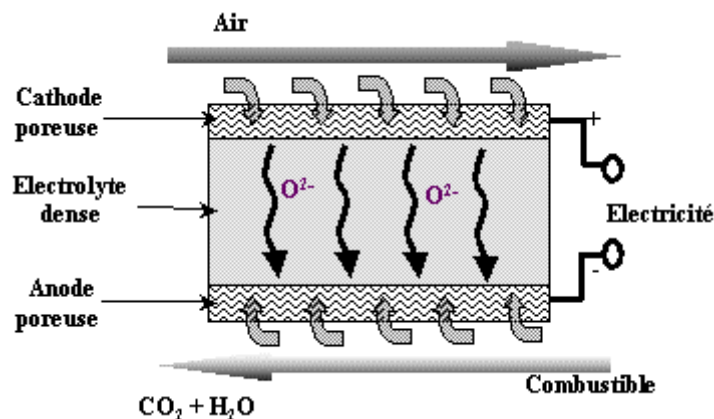


Figure 1 : Schéma d'une pile à combustible à électrolyte solide (SOFC) [1].

Les éléments de la pile :

L'anode étant la partie de la pile que nous allons spécifiquement étudier, la cathode et l'électrolyte vont être présentés brièvement.

a) La cathode :

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène de l'air en ions O^{2-} qui vont diffuser à travers l'électrolyte. La cathode doit donc avoir de bonnes propriétés catalytiques et une conductivité électronique élevée. Les matériaux les plus couramment utilisés sont des pérovskites de manganite de lanthane (La,Sr)MnO_{3-δ} (LSM) [2].

b) L'électrolyte :

L'électrolyte sert à transporter les ions oxygène de la cathode vers l'anode. L'électrolyte le plus communément utilisé est en zircone yttrée (YSZ) mais sa conductivité est limitée pour l'instant aux hautes températures (>850°C). Les recherches actuelles portent à la fois sur la diminution de la température de fonctionnement et sur la diminution de la chute ohmique dans l'électrolyte solide. La diminution de la résistance de l'électrolyte peut être obtenue soit en réduisant l'épaisseur de ce matériau, soit en utilisant un matériau présentant une meilleure conductivité spécifique que celle de la zircone yttrée, tel que la cérine dopée au gadolinium (GDC). GDC présente à 800°C une conductivité ionique environ 5 fois plus grande que celle de la zircone stabilisée et à faible pression partielle d'oxygène (typiquement dans le compartiment anodique) [3], une part de conductivité électronique apparaît côté anodique, et le CGO peut être également utilisé comme matériau d'électrode (anode poreuse).

c) L'anode :

Pour une meilleure efficacité, les matériaux d'électrodes doivent posséder une porosité élevée pour faciliter le transport de molécules de gaz et augmenter la surface de contact électrodes-gaz, ceci afin d'accroître la surface de réaction. Le matériau d'électrode doit également présenter une surface de contact maximum avec l'électrolyte. On appelle point de triple contact (TPB) le lieu où la réaction d'oxydation de l'oxygène se produit dans la zone de contact entre la phase gazeuse, le conducteur électronique (fournissant les électrons) et le conducteur ionique. L'ensemble des points triples constitue une *ligne de contact* où se produit la réaction. L'électrode doit être poreuse pour acheminer le combustible et évacuer la vapeur d'eau formée. Dans le cas d'une alimentation de la pile en hydrogène, l'anode est un cermet poreux nickel/YSZ.

A l'anode, l'H₂, réagit avec les ions O^{2-} venant de l'électrolyte, pour former de l'eau et des électrons : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

Une innovation récente concerne le reformage interne du méthane au sein même de la pile (Figure 2) [4], ce qui apporterait des améliorations importantes : une réponse plus rapide aux variations de charge, un meilleur rendement du dispositif, un investissement inférieur et une grande compacité du système (installation plus simple sans réformeur additionnel). Par ailleurs la chaleur consommée par la réaction de reformage est fournie par la réaction électrochimique elle-même.

En effet, le fonctionnement à haute température des SOFCs permet de réaliser le *vaporeformage* du méthane, réaction endothermique imposant des températures de l'ordre de 800°C. Cela permet de produire le mélange de CO et de H₂, ce dernier étant nécessaire à la pile. En revanche, les difficultés rencontrées concernent les réactions formant du carbone (réaction de Boudouard ou de craquage du méthane). Il faut donc appliquer une forte pression partielle en vapeur d'eau pour y remédier. D'autre part, un refroidissement local lié à l'endothermicité de la réaction de reformage est préjudiciable à la durée de vie des cellules.

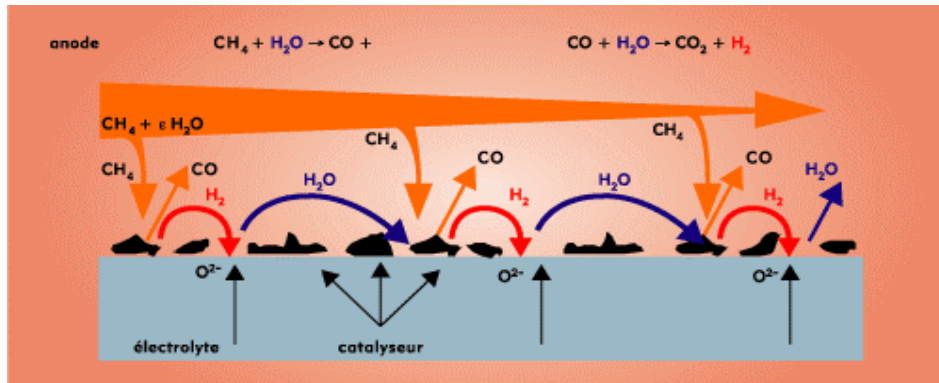


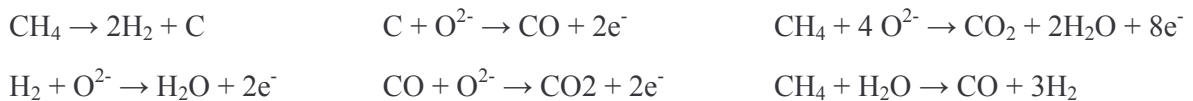
Figure 2 : Principe du reformage interne progressif du méthane [5]

d) Le combustible :

L'hydrogène est le combustible idéal pour une SOFC car il ne produit pas de rejets polluants tels que le CO ou le CO₂ et est directement utilisable par la pile. Cependant, l'hydrogène est très dangereux car explosif et il est très difficile à stocker, notamment dans des applications mobiles. Des combustibles de substitution sont donc à l'étude. Le combustible devra produire de l'hydrogène qui réagira avec les ions O²⁻ provenant de l'électrolyte. Le méthane est l'un des principaux candidats car c'est une énergie fossile facilement stockable et synthétisable. Nous avons donc choisi ce combustible dans notre étude. Comme la présence d'eau fait chuter l'efficacité de la pile, nous travaillons avec du méthane sec [6]. L'inconvénient, est que dans cette configuration du carbone se dépose facilement sur l'anode et diminue l'activité de l'électrode.

La capacité de transformation du méthane en hydrogène va dépendre des propriétés catalytiques du matériau d'anode sur lequel le CH₄ va réagir.

A l'anode, l'H₂, mais également le CH₄ et les produits de la réaction (CO et C) réagissent avec les ions O²⁻ venant de l'électrolyte, pour former de l'eau et des électrons :



Du fait de ces réactions en chaîne [6] un grand nombre d'électrons seront produits à partir d'une molécule de CH₄ et donc du courant. Le facteur limitant est le dépôt de carbone qui pollue les sites actifs de l'anode.

Résultats :

a) Fabrication de la cellule :

Dans notre étude, la pile est composée d'une cathode poreuse La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃ (LSM), d'un électrolyte dense de zircone yttrée (YSZ) et l'anode est un cermet de Nickel (Ni) et d'un oxyde mixte, la cérine dopée au Gadolinium (GDC) ou au Samarium (SDC). Une anode conventionnelle de Ni/ YSZ a également été réalisée. L'anode et la cathode sont déposées successivement sur les 2 faces du disque de YSZ par dépôt de couche à l'aide d'un masque et de la pâte de matériau désiré (Figure 3). Pour cela, au préalable, les poudres de GDC et SDC ont été synthétisées par la méthode glycine-nitrate qui permet d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Des poudres commerciales ont également été utilisées. La pâte finale est obtenue en mélangeant la poudre de GDC (ou SDC) au Ni dans un mélangeur à billes, en proportion variant de 40 à 50% en poids, puis en ajoutant un agent de porosité et de viscosité. L'anode est traitée à 1300°C et la cathode à 1200°C.

b) Le montage expérimental :

La cellule est placée dans un appareillage cylindrique (Figure 4). La cathode est reliée à une mèche de Platine et l'anode à une mèche d'or pour récolter le courant. L'anode et la cathode possèdent chacune une électrode de travail (W) et une électrode de référence (R). Les potentiels W-W, W-R et R-R sont mesurés avec des multimètres et les « overpotential » sont déterminés avec des oscilloscopes.

Les expériences de production d'électricité ont été effectuées sous H₂ et CH₄ sec en faisant varier le flux de gaz et à températures entre 900°C et 750°C Ni/YSZ..

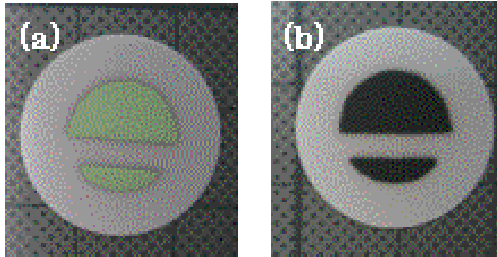


Figure 3: (a) Anode (GDC) et (b) cathode (LSM) déposées sur un électrolyte de YSZ (la grande électrode est l'électrode de travail et la petite, l'électrode de référence).



Figure 4: Appareillage

c) Mesure de génération d'électricité :

Le rapport entre la densité de courant (i) et l'activité de l'oxygène (a_o), calculée à partir du potentiel d'anode, a été tracé dans un graphique logarithmique (Figure 5). Nous observons que la densité de courant est plus élevée sous CH₄ et sous H₂ avec des anodes de Ni/GDC et Ni/SDC qu'avec Ni/YSZ lorsque l'activité de l'oxygène (a_o) est constante. De plus, pour les anodes de Ni/GDC et Ni/SDC, la densité de courant est plus élevée sous CH₄ que sous H₂ avec a_o constante (Figure 6), alors qu'elle diminue avec une anode de Ni/YSZ. Les pentes des droites pour les anodes Ni/YSZ et Ni/GDC, SDC sous H₂ sont ~1 et 0.5~0.8 respectivement.. Les pentes inférieures à 1 indiquent que le recouvrement de l'oxygène au point triple (TPB) est probablement plus important sur Ni/GDC ou SDC que celui sur Ni/YSZ. Avec une anode de Ni/GDC, à 800°C, les droites sont similaires à celles obtenues à 900°C sous CH₄.

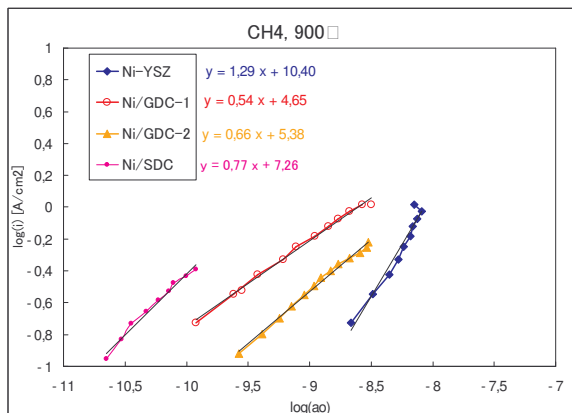


Figure 5: Variation de la densité de courant en fonction de l'activité de l'oxygène sous CH₄ à utilisation de combustible constante

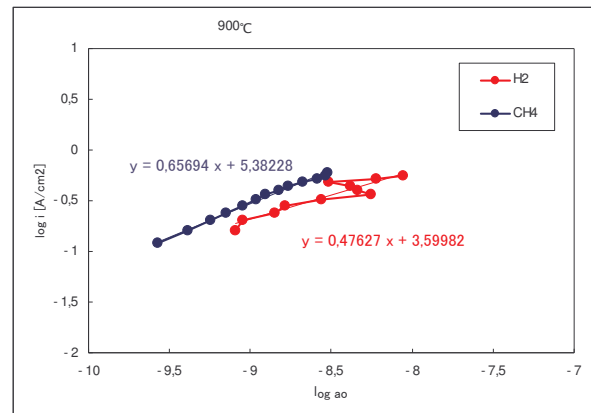


Figure 6: Variation de la densité de courant en fonction de l'activité de l'oxygène sous H₂ et sous CH₄.

Nous observons qu'avec une anode de Ni/SDC les performances sous CH₄ sont meilleures que sous H₂ (Figure 7).

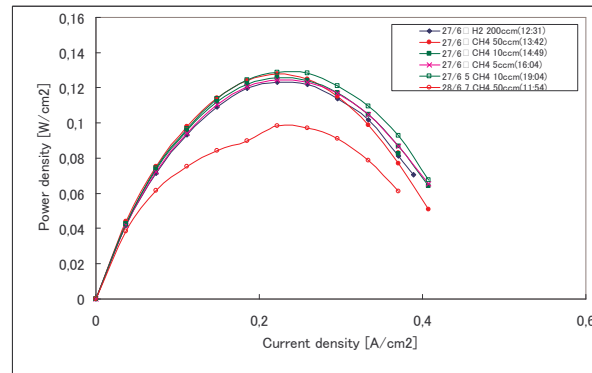


Figure 7: Densité de puissance en fonction du combustible et du flux de méthane avec l'anode de Ni/SDC.

Les résultats obtenus avec des anodes de Ni/SDC et Ni/GDC sont encourageants pour une pile fonctionnant avec du méthane sec. Le but de ce projet va être de développer des anodes plus performantes où le dépôt catalytique du carbone sur la surface de l'anode sera évité et qui fonctionneront à plus basse température.

References

- [1] C. Guizard and A. Julbe, *Nanophase ceramic ion transport membranes for oxygen separation and gas stream enrichment*, in Recent advances in gas separation by microporous ceramic membranes, Membrane Science and Technology series, 6, N. K. Kanellopoulos, Ed.: Elsevier Science, 2000, p.435.
- [2] S.P. Jiang, *Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **124**(2): p. 390.
- [3] B. C. H. Steele, *Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C*, Solid State Ionics, 2000, vol. 129, p.95.
- [4] R. Peters, et al., *Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems*. Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 238.
- [5] P. Vernoux, *Reformage interne progressif du méthane dans les piles à combustible à oxyde électrolyte solide*, thèse de doctorat, Grenoble: INPG, 1998
- [6] M. Ihara, K. Matsuda, H. Sato, C. Yokoyama, *Characteristics of SOFC with Ni/GDC cermet anode in pure dry methane fuel*, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 2002, vol.1, p.523.