

Piles à combustible à carbonates fondus : état de l'art et problématique des plaques d'interconnexion

Michel Cassir* maître de conférences, **Valentine Chauvaut*** doctorant, **Jacques Devynck*** directeur de recherche, directeur du Laboratoire, **Valérie Blanchot-Courtois**** ingénieur, chef de la division

Summary : *Molten carbonate fuel cells : state-of-the-art and problematic of separator plates*

Molten carbonate fuel cells MCFC have reached the state of demonstration prototypes at a large scale. Their introduction in the energy market could occur before the end of the century. But at the present time, one of the principal parameters preventing the construction of perfectly operational systems and limiting their lifetime is the corrosion of interconnection plates separating unity cells.

The interest of these cells, their operation principle as well as a brief overall idea of their present development are reviewed. The state-of-the-art relative to their constitution, assembly and the materials used is presented. Afterwards, the problematic of separator plates and the selection of new materials are explored.

This paper is the first review in french on this thematic.

Mots clés : *Piles à combustibles, carbonates fondus, plaques d'interconnexion, acier inox.*

Key-words : *Fuel cells, molten carbonates, interconnection plates, stainless steel.*

Une pile à combustible est un générateur électrochimique d'énergie électrique fonctionnant en continu. A l'inverse d'un accumulateur, elle n'a pas besoin d'être rechargée mais produit de l'électricité aussi longtemps qu'elle est alimentée en combustible. La pile à combustible présente la particularité de générer l'électricité avec un excellent rendement et quasiment sans polluants (pas de NO_x, très peu de CO). De ce fait, dans le contexte d'utilisation rationnelle de l'énergie et de protection de l'environnement qui est celui des pays industrialisés aujourd'hui, la pile à combustible est considérée comme l'alternative propre et efficace pour la production décentralisée d'électricité et/ou la cogénération.

Le combustible de choix d'une pile est l'hydrogène et, à partir de là, tout combustible pouvant être transformé via un procédé en hydrogène peut prétendre être utilisé dans une pile. Le charbon, le méthanol, le gaz naturel font ainsi partie des combustibles candidats, sans que cette liste soit exhaustive.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (URA 216 du CNRS), 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.43.54.53.84. Fax : 01.44.27.67.50.
E-mail : cassir@ext.jussieu.fr

** Gaz de France, CÉRSTA, division Combustion et piles à combustibles, 361, av. du Président Wilson, BP 33, 93211 La Plaine-Saint-Denis Cedex. Tél. : 01.49.22.50.00. Fax : 01.42.43.43.84.

Il existe principalement cinq filières de piles à combustible, se distinguant par la nature des matériaux utilisés comme électrolyte et par la température de fonctionnement (piles à combustible alcalines « alkaline fuel cells », à membrane polymère « polymer membrane fuel cells », à acide phosphorique « phosphoric acid fuel cells », à carbonates fondus « molten carbonate fuel cells » et à oxyde solide « solid oxide fuel cells ». La description de ces piles est donnée dans des articles de revue [1, 2]. Nous nous intéressons exclusivement, dans la suite, à la filière des piles à carbonates fondus plus connues par leur acronyme en langue anglaise à savoir MCFC. La température de fonctionnement des MCFC, à savoir 650 °C, se prête bien à de multiples usages. En effet, cette température est suffisamment élevée

pour pouvoir réaliser un reformage interne des différents combustibles envisageables, ce qui conduit à une simplification du système, ainsi que pour pouvoir récupérer de la chaleur valorisable dans des procédés chimiques. Cette température est suffisamment basse pour pouvoir utiliser des métaux inoxydables classiques comme éléments constitutifs.

Bien que le concept des piles à combustible à carbonates fondus ait environ 75 ans [3], il a surtout été développé à partir des travaux de Broers en 1958 aux Pays-Bas [4]. L'idée de base est d'utiliser la haute conductivité électrique de mélanges de carbonates alcalins fondus autour de 650 °C. Aujourd'hui, cette filière de piles a atteint le stade des prototypes de démonstration à grande échelle. D'ambitieux projets de démonstration à grande échelle et au budget de plusieurs centaines de MF voient le jour aux États-Unis, tel le projet d'installation d'une pile de 2 MWe fonctionnant au gaz naturel à Santa Clara en Californie (cette mini-centrale électrique devrait commencer à produire de l'électricité cette année), ou au Japon avec le projet d'une centrale de 1 MWe utilisant le gaz naturel liquéfié comme combustible.

Neuf industriels se partagent aujourd'hui les activités dans ce domaine dans le monde :

- M-C Power, ERC et IFC aux États-Unis,
- ECN/BCN, MTU et Ansaldo en Europe,
- Hitachi, IHI et Mitsubishi au Japon.

ERC conçoit son marché dans les puissances de l'ordre de 1 MWe et indique vouloir entrer sur le marché avec un module de 2,85 MWe. Cette gamme de puissance est bien adaptée à la production décentralisée d'électricité et aux besoins des sociétés productrices d'électricité américaines.

M-C Power a formé un consortium américain rassemblant des compétences complémentaires nécessaires à l'entrée sur le marché de son concept de MCFC ; outre M-C Power qui fabrique les cœurs de pile, ce consortium associe Bechtel pour l'ingénierie, l'IGT pour la R & D et Stewart & Stevenson pour les aspects « marketing » et services.

L'allemand MTU, qui fait partie du « holding » Daimler-Benz, s'est également organisé en consortium depuis 1991. ARGE MCFC réunit Haldor Topsoe (ingénierie du système), Elkraft (savoir-faire dans le domaine de l'électricité), Ruhrgas (tests d'unités de démonstration), RWE (promotion du produit) autour de MTU, qui est bien sûr chargé du développement du cœur de pile (préproduction en série). Une unité de démonstration de 600 kWe est programmée pour 1997 et un produit commercial en 2000-2001.

Il est important d'insister sur le fait que de nombreux problèmes restent à résoudre pour cette filière de piles à combustible, la plupart étant liés à la nature corrosive des carbonates fondus vis-à-vis des électrodes et des matériaux utilisés lors de l'assemblage des cellules unités. De gros efforts doivent également être réalisés dans le but d'obtenir des systèmes beaucoup moins complexes, à la gestion simplifiée et ayant un coût de revient singulièrement réduit de façon à pouvoir être compétitifs par rapport aux technologies traditionnelles (turbines à gaz).

Cet article s'intéresse plus particulièrement à un composant des piles à carbonates fondus, la plaque d'interconnexion, qui joue un rôle fondamental dans les processus de production d'électricité et dont la durée de vie devra être

allongée avant de pouvoir prétendre construire des systèmes opérationnels.

Les piles à combustible à carbonates fondus

Problématique

Dans l'état actuel des matériaux utilisés, le facteur primordial empêchant l'utilisation à grande échelle des piles à combustible à carbonates fondus est leur durée de vie relativement limitée. Il est généralement admis qu'une durée de vie au moins égale à 40 000 heures est nécessaire pour les rentabiliser. Plusieurs problèmes, essentiellement liés à l'agressivité du milieu carbonate fondu, doivent être résolus pour atteindre cet objectif. D'une part, il s'agit d'empêcher la dégradation des électrodes au contact avec les carbonates. La dissolution de la cathode, constituée de nickel recouvert de NiO, est de loin l'aspect le plus délicat. En effet, la formation de Ni²⁺, et sa réduction en Ni (notamment dans les zones riches en hydrogène), dans l'électrolyte peut provoquer un court-circuit entre la cathode et l'anode. D'autre part, il faut également éviter la corrosion des aciers et revêtements constituant l'assemblage de plusieurs cellules unités : les plaques d'interconnexion et les collecteurs de courant. Cette corrosion est due à la pénétration des carbonates à travers des fissures créées dans les électrodes ou au contact direct avec l'électrolyte dans les joints d'étanchéité entre plaques d'interconnexion.

La constitution d'une plaque d'interconnexion, appelée aussi plaque bipolaire, est un des aspects névralgiques du fonctionnement d'une pile à combustible. En effet, elle est au contact de l'atmosphère réductrice de l'anode d'un côté et de l'atmosphère oxydante de la cathode de l'autre. Elle est de même en contact avec des joints constitués par l'électrolyte supporté par de l'aluminate de lithium et assurant l'étanchéité de l'assemblage. Il est donc impératif de choisir les matériaux de base constituant l'ensemble plaque d'interconnexion/collecteur de courant pouvant résister de façon spécifique à des conditions corrosives très différentes selon la zone considérée. Le développement de ces piles est donc intimement lié au comportement de ces plaques.

Après une brève présentation des principales caractéristiques et de l'assemblage des piles à combustible à carbonates fondus, nous explorerons la problématique particulière de la corrosion des plaques d'interconnexion et des collecteurs de courant et les perspectives d'amélioration.

Principe de fonctionnement

Dans une pile à combustible à carbonates alcalins fondus, représentée schématiquement sur la *figure 1*, les électrons sont transférés de l'anode à la cathode à travers un circuit extérieur. Le transport du courant est assuré dans l'électrolyte par les ions carbonates d'une part (de la cathode vers l'anode) et les cations alcalins d'autre part (de l'anode vers la cathode). A l'anode, les électrons sont produits par l'oxydation du combustible, par exemple l'hydrogène, ou le mélange hydrogène, monoxyde de carbone. A la cathode, les

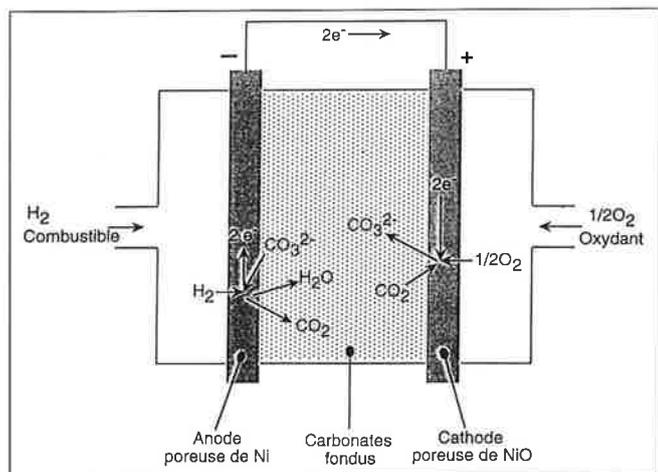
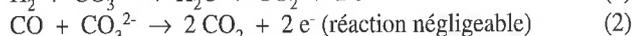


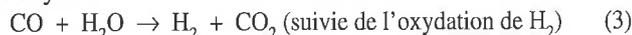
Figure 1 - Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une pile à combustible à carbonates fondus.

électrons permettent la réduction de l'oxydant (oxygène de l'air). Les demi-réactions électrochimiques peuvent être représentées schématiquement, par :

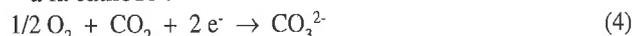
- à l'anode :



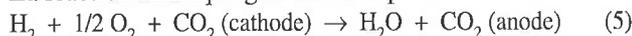
En fait, CO n'est pratiquement pas oxydé à l'anode, mais réagit sur l'eau pour produire de l'hydrogène additionnel qui est oxydé :



- à la cathode :



La réaction chimique globale de la pile est la suivante :



Le dioxyde de carbone formé à l'anode est recyclé à la cathode pour y être consommé. Il existe plusieurs procédés de recyclage, dont essentiellement :

- transfert de CO_2 à partir du gaz de sortie de l'anode vers le gaz d'entrée de la cathode,

- production externe de CO_2 et injection dans le gaz d'entrée de la cathode.

Constitution et assemblage des piles à combustible à carbonates fondus

Une pile à combustible à carbonates fondus est représentée schématiquement sur la figure 2 ; elle est constituée de plusieurs composants dont nous donnerons les principales caractéristiques :

Description générale d'une pile

a) Électrolyte

L'électrolyte est formé d'un mélange de carbonates alcalins fondus. $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62-38 mole %) est l'eutectique communément utilisé, cependant $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mole %) devrait être retenu pour la deuxième génération de ces piles (il permettrait notamment de diminuer la dissolution de l'oxyde de nickel constituant la cathode). Par ailleurs, une certaine proportion de carbonates alcalino-ter-

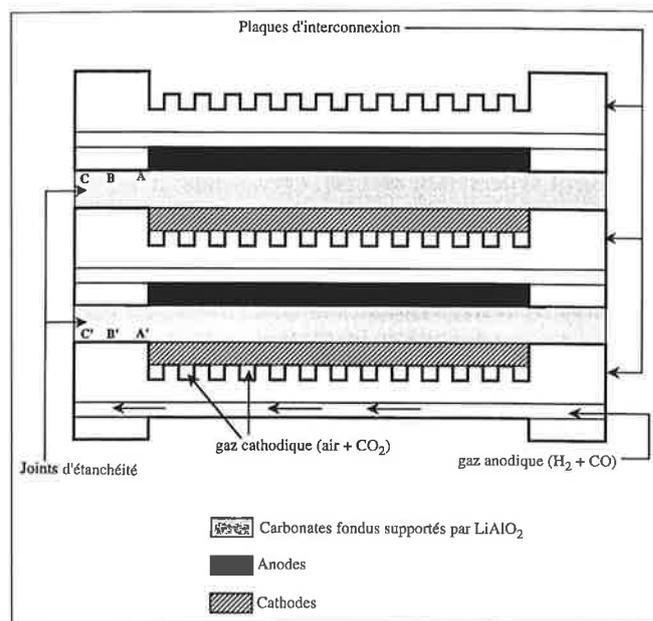


Figure 2 - Schéma représentant un empilement de piles à combustible à carbonates fondus. La répartition des gaz dissous dans les zones A, B, C et A', B' et C' est décrite dans le tableau I.

reux devrait en améliorer le fonctionnement [5-7]. L'eutectique est immobilisé sur un support poreux (fines particules de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$), isolant et insoluble dans le mélange fondu, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (forme cristalline la plus stable de ce composé). Afin d'en améliorer les performances mécaniques et la résistance lors de cyclages thermiques répétés, LiAlO_2 est souvent mélangé à des particules plus épaisses de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de fibres de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans les proportions suivantes : 55 %-30 %-15 % [8-10]. La matrice renfermant l'électrolyte, contenant habituellement 55 % (en poids) de carbonates fondus et 45 % (en poids) de LiAlO_2 [11], se présente sous la forme de plaque (technique du coulage en bandes). Cette matrice étant responsable à près de 70 % de la résistance ohmique de la pile [12], il est impératif d'en limiter l'épaisseur (0,25 à 0,5 mm).

b) Cathode

Les matériaux utilisés comme cathode doivent avoir une conductivité électrique convenable, une bonne résistance mécanique et une faible solubilité dans les carbonates fondus pour éviter la formation d'espèces métalliques dans la matrice contenant l'électrolyte. Après avoir été en argent ou en cuivre, la cathode est constituée, depuis la fin des années soixante, par du nickel poreux¹ protégé par une couche de NiO plus inerte chimiquement, qui augmente la résistance de l'électrode des ions Li^+ (ou éventuellement Na^+ ou K^+ [13]) provenant de l'électrolyte s'y insèrent permettant une augmentation significative de la conduction électronique. Durant le processus d'oxydation et de lithiation *in situ*, la structure de la cathode se transforme : des pores de diamètre inférieur au micromètre (surface active du catalyseur) se forment à côté des pores de 7 à $15\ \mu\text{m}$ de la structure initiale (permettant l'accès du gaz oxydant à l'intérieur de la cathode). En effet, la porosité de la cathode évolue de 70-80 % initialement à 60-65 % après lithiation et oxydation.

L'épaisseur de la couche de NiO lithié est de 0,50 à 0,75 mm et sa surface spécifique de $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La solubilité de l'oxyde de nickel dépend de la composition de l'électrolyte. Des travaux récents montrent que l'augmentation de la basicité de l'électrolyte par ajout de MgO , CaCO_3 ou SrCO_3 diminuent cette solubilité [14]. Par ailleurs, d'autres matériaux d'électrodes ont été testés, notamment LiFeO_2 , très stable et insoluble, mais diminuant le rendement électrique de la pile et LiCoO_2 , moins soluble que NiO lithié et présentant un rendement électrique similaire [15-17]. Le gaz cathodique est constitué par le comburant et le dioxyde de carbone, communément : air : $0,7 \text{ atm}$ + CO_2 : $0,3 \text{ atm}$. Le milieu est considéré acide d'après la notion d'oxoacidité, les carbonates se dissociant selon $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{O}^{2-} + \text{CO}_2$, où CO_2 est l'espèce acide [18-20]. Le mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode, faisant intervenir des espèces réduites de l'oxygène, est très complexe et a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [20-31].

c) Anode

L'anode utilisée depuis plus de vingt-cinq ans est en nickel poreux de 0,5 à 0,8 mm d'épaisseur, de surface spécifique de $0,1$ à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (porosité 55-70 %, pores de 3 à 5 μm de diamètre) contenant 2 à 10 % de chrome permettant de la stabiliser lors de l'opération de frittage en évitant une croissance des pores et une perte de surface spécifique. Une couche de LiCrO_2 se forme à la surface du nickel et en diminue la mouillabilité par les carbonates fondus. Parmi d'autres additifs prometteurs, on peut citer l'alumine qui permet une bonne protection de l'anode [32, 33]. Outre sa fonction électrocatalytique (l'oxydation du combustible usuel, l'hydrogène, y est rapide), l'anode joue le rôle de réservoir d'électrolyte et de barrière gazeuse. Contrairement à la cathode, le processus électrolytique à l'anode ne dépend pratiquement pas de son degré de remplissage par l'électrolyte, ce qui peut lui permettre de compenser les pertes d'électrolyte dans la matrice lors du fonctionnement de la pile. Afin d'éviter un flux trop rapide d'électrolyte de l'anode vers la matrice, une couche mince de Ni-LiAlO_2 (pores uniformes de très faible diamètre) est formée à la surface de l'anode. Cette barrière évite aussi le passage des différents gaz réactionnels. De nombreux travaux ont été réalisés sur la cinétique d'oxydation de l'hydrogène qui s'avère être rapide mais dont le mécanisme précis ne fait pas l'unanimité des auteurs [34-38]. L'atmosphère gazeuse à l'anode est constituée du combustible (mélangé à CO et H_2O), généralement H_2 , ou $\text{CO} + \text{H}_2$ (gaz de synthèse) qui résulte de la gazéification de la houille, ou de la conversion du méthane par craquage thermique. L'oxydation directe du méthane, qui n'est pas encore à l'ordre du jour, pourrait être une alternative de grand intérêt du point de vue économique. Différents modes de reformage du méthane sont à l'étude : reformage externe, reformage interne direct et reformage interne indirect [2].

d) Plaques d'interconnexion

Les plaques d'interconnexion ou plaques bipolaires, associées aux collecteurs de courant, en contact direct avec une anode sur l'une de leur face et avec une cathode sur leur

autre face, permettent d'assembler plusieurs piles entre elles. En effet, elles séparent une anode et une cathode adjacentes en assurant le contact électrique et la distribution des gaz. Les parties anodique et cathodique des plaques sont généralement en acier inoxydable de différentes compositions (cet aspect sera traité plus loin). La partie de la plaque d'interconnexion au contact du collecteur de courant (pouvant être constitué par un revêtement de part et d'autre de la plaque assurant le contact électrique avec l'anode ou la cathode) est appelée surface active.

Plaques d'interconnexion et collecteurs de courant

Afin de mieux visualiser le rôle des plaques d'interconnexion, nous en avons fait une représentation schématisée sur la figure 3. Dans un assemblage de plusieurs unités, l'ensemble des plaques d'interconnexion nervurées (canaux pour passage des gaz) constitue le réseau de distribution des gaz, permettant la séparation des gaz anodiques et cathodiques. L'étanchéité est assurée par un joint d'étanchéité (wet seal) constitué par le prolongement de la matrice contenant l'eutectique de carbonates alcalins pressé entre deux plaques d'interconnexion. Ces joints peuvent être observés sur la figure 2.

Les matériaux constituant les plaques d'interconnexion, associées aux collecteurs de courant, sont soumis à des attaques par corrosion provenant de trois régions distinctes :

- 1 - corrosion du collecteur de courant et de la surface active de la plaque à partir de l'anode et dans les conditions réductrices, en présence de H_2 , H_2O , CO , CO_2 et dans une moindre mesure O_2 (concentration de l'ordre du ppm),
- 2 - même type de corrosion dans les conditions oxydantes de la cathode, en présence de O_2 , CO_2 , N_2 (éventuellement) et des traces de H_2 , H_2O , CO ,

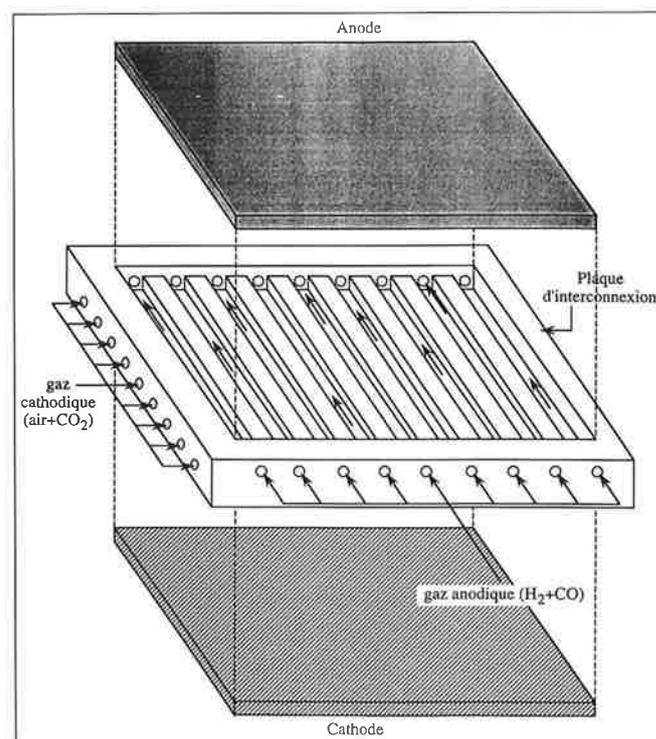


Figure 3 - Schéma d'une plaque d'interconnexion nervurée avec ses canaux permettant la distribution des gaz à l'anode et à la cathode.

3 - corrosion à partir des joints d'étanchéité en contact direct avec les plaques tant au niveau cathodique qu'anodique.

Dans les installations actuelles, on a pu constater que la corrosion dans les régions 1 et 2 était uniforme, alors que dans les régions 3 elle était beaucoup plus sévère et pouvait varier selon la localisation précise qui dépend de la concentration locale des différentes espèces gazeuses. Donado *et al* ont donné, à partir d'une analyse des flux de matière, une représentation schématique de la répartition des gaz dissous selon la zone considérée [39, 40].

Les zones A et A' (figure 2 et tableau I) présentent une composition gazeuse proche de celle du combustible et du comburant respectivement au contact de l'anode et de la cathode. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne des zones A et A' des deux électrodes, la composition des gaz peut varier énormément suite à la diffusion des différentes espèces et à des réactions chimiques. Par exemple en B : l'oxygène diffusant surtout depuis les régions cathodiques vers les régions anodiques réagit avec l'hydrogène pour produire de l'eau. La concentration de l'oxygène est élevée dans les zones extrêmes d'un joint d'étanchéité C et C', directement au contact de l'air (en plus de la diffusion d'oxygène provenant du comburant). On peut ainsi prévoir les domaines de corrosion des différents métaux faisant partie de la composition de plaques d'interconnexion. Nous donnerons donc un aperçu des matériaux utilisés en précisant la nature des produits de corrosion.

Comportement des matériaux utilisés pour les plaques d'interconnexion et les collecteurs de courant

Les critères de conception des plaques d'interconnexion associées aux collecteurs de courant PI/CC sont particulièrement sévères.

Selon Shores et Pischke, ces plaques doivent obéir aux conditions suivantes [41] :

- résistantes à la corrosion dans les environnements oxydant et réducteur respectivement dans un domaine de température allant de 550 à 700 °C,
- résistantes à la carburation en atmosphère anodique, -
- de bonne conductivité électrique,
- protégées par un film à la fois passivant et conducteur,
- faciles à façonner selon des formes bien précises,
- capables de supporter le poids de l'ensemble des cellules situées au-dessus,
- et de coûts raisonnables.

Il est évident qu'à l'heure actuelle un tel matériau n'existe pas et qu'il faut se contenter des matériaux existants avec des perspectives d'amélioration que nous énumérerons plus loin.

Le matériau de base est fabriqué à partir d'un acier inox ferritique à base de chrome et de nickel par moulage sous pression et emboutissage. On utilise généralement les aciers 316L et 310S [42, 43], dont la composition est donnée dans le tableau II.

Surface active de PI/CC en contact avec la cathode

On utilise un acier inoxydable à base de Fe/Ni/Cr sans revêtement. Les produits de corrosion forment une couche dense sur la surface active de la plaque ; cette couche a une bonne conductivité électrique (de l'ordre de 2.10^{-2} S.cm⁻¹ pour NiO) et forme une barrière de diffusion assez efficace. L'attaque des aciers 316 et 316L, bien qu'étant relativement modérée en atmosphère oxydante, ne permet pas d'atteindre 40 000 heures d'utilisation en continu [41].

L'acier 310S, contenant une proportion plus importante de nickel et de chrome, résiste mieux à la corrosion. Des tests ont été réalisés à petite échelle sur le comportement de cet acier [44].

Tableau I - Répartition en % des gaz dissous selon différentes zones correspondant aux joints d'étanchéité du côté anodique et du côté cathodique [39].

Zone	H ₂ + CO	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂
A	70	21,6	8,4	0	0
B	0*	92*	8*	0*	0
C	0	0,1	0,1	19	80,8**
A'	0	2,8	29,2	14,3	57,3**
B'	0	1*	10*	17*	72**
C'	0	0,1	0,1	19	80,8**

* Estimations grossières données à titre d'exemple.

** Proportions d'azote permettant de compléter le mélange à 100 %.

Tableau II - Composition des aciers inox 316L et 310S (% en poids).

Acier	C	P	S	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
316L [38]	≤0,03	≤0,045	≤0,03	≤1,0	≤2,0	2	10	16	reste
310S [44]	0,046	0,0012	0,0012	0,74	1,26		19,01	24,91	reste

Au bout de 500 heures à 650 °C sous $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 2/1$ dans deux eutectiques de carbonates fondus Li-K et Li-K-Ca, les produits de corrosion principaux formés dans trois couches successives, de la plus externe à la plus interne, sont les suivants :

- LiFeO_2 ou LiFe_5O_8 ,
- LiCrO_2 ,
- couche interne enrichie en fer et nickel par rapport au chrome. On ne note pas de différence notable entre les deux eutectiques.

De façon générale, les paramètres affectant la corrosion du côté cathodique, et dont une analyse précise devrait permettre un choix judicieux de la nature de l'acier inox sont les suivants [41] :

- présence d'un film d'électrolyte,
- composition du gaz, O_2 et CO_2 ,
- composition de l'acier,
- température,
- cyclage thermique,
- potentiel cathodique,
- présence de H_2 et H_2O de l'autre côté de la plaque, etc.

Surface active de PI/CC en contact avec l'anode

Le même type d'acier inox est utilisé mais avec un revêtement de nickel pur. En effet, la couche d'oxyde formée sur l'acier inox est poreuse et ne protège donc pas les métaux de base, alors que le nickel est stable sous atmosphère réductrice. Cependant, la protection de la couche de nickel est limitée dans le temps parce que les éléments de l'acier inox diffusent vers le nickel.

Lorsqu'ils atteignent l'interface Ni/gaz où l'oxydation a lieu, il y a accélération de la vitesse de corrosion et, par conséquent, abaissement de la conductivité électrique.

La diffusion de ces éléments ayant lieu à travers les défauts de structure, il est nécessaire de produire des revêtements de nickel sans défauts, agissant comme une barrière de diffusion. De plus, l'hydrogène peut se dissoudre dans le nickel et diffuser vers l'acier inox.

De même, certains éléments de l'acier inox (C, N, O) diffusent vers l'interface et peuvent réagir avec l'hydrogène, ceci peut provoquer la formation de bulles entraînant des pertes de contact, des fissures et des éclatements. A ECN (Pays Bas), la durée de vie d'un acier inox 310S revêtu de 100 μm de nickel a été estimée à 20 000 heures [38]. La durée de vie du même matériau a été estimée à 40 000 heures au Japon [45].

PI/CC au contact de la matrice électrolyte/ LiAlO_2 (joint d'étanchéité) en atmosphère oxydante ou réductrice

La corrosion des plaques dans la partie jointive au contact direct des carbonates fondus est la plus agressive. L'acier inox utilisé est de la même nature que précédemment, mais il est recouvert d'une couche d'aluminium qui par recuit permet l'obtention d'alliages de fer et d'aluminium.

Au contact des carbonates, ces alliages forment des mélanges de ferrite ou d'aluminate de lithium qui permettent

de passiver la surface de l'acier. L'estimation de la durée de vie des aciers recouverts d'aluminium varie selon les sources entre 20 000 heures [38] et 40 000 heures [45].

Choix de nouveaux matériaux PI/CC

L'enjeu général est d'obtenir des matériaux répondant aux exigences générales des plaques d'interconnexion et leurs collecteurs de courant, compatibles entre eux et dont la durée de vie excède 40 000 heures.

Des tests préliminaires réalisés à ECN aux Pays Bas tendent à montrer que des aciers à haute teneur en chrome devraient convenir en atmosphère oxydante du côté de la cathode [46].

En effet, la présence de chrome tend à réduire l'attaque corrosive du métal de base. La surface active de la plaque d'interconnexion est elle-même collecteur de courant. L'estimation actuelle de leur durée de vie varie entre 25 000 et 40 000 heures.

Par contre, le choix de la surface active du côté anodique est beaucoup plus délicat. Il faut trouver des matériaux plus résistants et moins poreux ayant une conductivité électrique suffisante.

Une alternative aux procédés de revêtement par de l'aluminium est offerte par les aciers inox à haute teneur en aluminium avec des contacts électriques appropriés.

Ces matériaux permettent la formation *in situ* de couches superficielles d'aluminate de lithium pouvant résister 40 000 heures. Il s'agit ensuite de pouvoir lier cet acier à un matériau conducteur, thématique faisant l'objet de travaux en cours.

Le procédé de revêtement par de l'aluminium des plaques d'interconnexion des parties jointives tant du côté oxydant que réducteur ne semble pas pour le moment remis en question.

Conclusion

L'importante activité à laquelle on assiste dans le domaine des piles à combustible à carbonates fondus semble préfigurer leur prochaine entrée sur le marché commercial.

Dans cette optique, la corrosion des plaques d'interconnexion demeure un des problèmes majeurs à résoudre pour améliorer le fonctionnement de ces piles et en augmenter la durée de vie.

Des solutions pratiques sont déjà envisagées, stimulées par une meilleure connaissance des propriétés et du comportement de matériaux alternatifs.

Remerciements

Nous tenons à remercier les Dr. L. Plomp et R.C. Makkus de ECN (Netherlands Energy Research Foundation) pour nous avoir permis de visiter leurs installations et pour toutes les informations qu'ils nous ont aimablement fournies au sujet des piles à combustible à carbonates fondus dans leur institution.

Note

La porosité des électrodes doit être suffisante pour permettre l'accès aux gaz et optimiser le contact à trois phases : gaz, électrolyte et électrodes.

Références

- [1] Fauvarque J.F., *L'Actualité Chimique*, janv.-fév. **1992**, p. 87.
- [2] Kordesch K., Simader G., *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, Federal Republic of Germany, **1996**.
- [3] Baur E., Treadwell W.D., Trumpler G., *Z. Elektrochem*, **1921**, 27, p. 199.
- [4] Broers G.H.J., thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, Pays-Bas, **1958**.
- [5] Tanimoto K., Miyazaki Y., Yanagida M., Kojima T., Ohtori N., Kodama T., *Denki Kagaku*, **1995**, 63, p.316.
- [6] Tanimoto K., Miyazaki Y., Yanagida M., Tanase S., Kojima T., Ohtori N., Okuyama H., Kodama T., *J. of Power Sources*, **1992**, 39, p. 285.
- [7] Tanimoto K., Miyazaki Y., Yanagida M., Tanase S., Kojima T., Ohtori N., Okuyama H., Kodama T., *Denki Kagaku*, **1991**, 59, p. 619.
- [8] Bushnell C.L., US Patent 4,322,482, **1982**.
- [9] Yamamasu Y., Kakihara T., Kasai E., Morita T., *Proceedings of the First International Fuel Cell Conference*, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, **1992**, p. 161.
- [10] Paetsch L.M., Doyon J., Farooque M., *Proceedings of the Third International Symposium of Carbonate Fuel Cell Technology*, 93-3, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, États-Unis, **1993**, p. 89.
- [11] Glugla P.G., Decarlo V.J., *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, p. 1745.
- [12] Yuh C., Farooque M., Johnsen R., ERC, dans *Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting*, U.S. DOE/METC, **1992**, p. 53.
- [13] Malinowska B., Cassir M., Devynck J., *J. Power Sources*, **1996**, 63, p. 27.
- [14] Miyazaki Y. *et al*, Fuel Cell Seminar, San Diego (CA), **1994**, 120.
- [15] Chiodelli G., Fuel Cell Seminar, San Diego (CA), **1994**, 176.
- [16] Giogi L. *et al*, Fuel Cell Seminar, San Diego (CA), **1994**, 172.
- [17] Makkus R.C., Hemmes K., Wit de J.H.W., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, p. 3429.
- [18] Flood H., Forland T., *Acta Chem. Scand.*, **1947**, 10, p. 592.
- [19] Trémillon B., *Électrochimie analytique et réactions en solution*, tome 1, Masson, Paris, **1993**.
- [20] Cassir M., Moutiers G., Devynck J., *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, p. 3114.
- [21] Appleby A.J., Nicholson S., *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 83, p. 309.
- [22] Dave B.B., White R.E., Srinivasan S., Appleby A.J., *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, p. 2139.
- [23] Lu S.H., Selman J.R., *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 333, p. 257.
- [24] Uchida I., Nishina T., Mugikura Y., Itaya K., *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 209, p. 125.
- [25] Nishina T., Uchida I., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, p. 1191.
- [26] White S.H., Twardoch U.M., *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, 19, p. 901.
- [27] Makkus R. Ch., PhD dissertation, *Electrochemical Studies on the Oxygen Reduction and NiO(Li) Dissolution in Molten Carbonate Fuel Cells*, Technische Universiteit Delft, **1991**.
- [28] Moutiers G., thèse doctorale, *Propriétés électrochimiques dans les carbonates alcalins fondus à 500-850 °C*, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, **1992**.
- [29] Tomczyk P., *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 379, p. 353.
- [30] Reeve R.W., Tseung A.C.C., *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 403, p. 69.
- [31] Bychin V.P., Chupakhin E.O., *Electrochimica Acta*, **1992**, 37, p. 1935.
- [32] Plomp L., Veldhuis J., Sitters E., Van Berkel F., Van der Molen S., *Proc. First International Fuel Cell Conference*, Makahuri, Japan, **1992**, p. 157.
- [33] Vossen J.P.T., Plomp L., *Proceedings of the Third International Symposium of Carbonate Fuel cell Technology*, **1993**, 93-3, p. 278 ; Ang P.G.P., Sammels A.F., *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, p. 1279.
- [34] Lu S.H., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, p. 2827.
- [35] Bieniasz L., Suski L., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 249, p.155.
- [36] Uchida I., Ohuchi S., Nishina T., *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 369, p. 161.
- [37] Weever R., Ph.D. Thesis, *Study of Electrochemical Processes and Wetting Phenomena at the Molten Carbonate Fuel Cell Anode*, Delft University of Technology, Delft, Pays-Bas, **1991**.
- [38] Vossen J., Ph.D. Thesis, *Corrosion of Separator Plate Constituents in Molten carbonate*, Netherlands Energy Research Foundation ECN, Pays-Bas, **1994**.
- [39] Donado R., Marianowski L.G., Maru H.C., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, p. 2541.
- [40] Donado R., Marianowski L.G., Maru H.C., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, p. 2535.
- [41] Shores D.A., Pischke M.J., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 214.
- [42] Mitsui T., *Fuel Cell : Research and Development in Japan*, Ed. Fuel Cell Development Information Center, **1991**.
- [43] Wendt H., Böhme O., Leidich F.U., Brenscheidt Th., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 485.
- [44] Yanagida M., Miyazaki Y., Tanase S., Tanimoto K., Kojima T., Ohtori N., Kodama T., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 230.
- [45] Yuh C., Johnsen R., Farooque M., Maru H., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 158.
- [46] Vossen J.P.T., Plomp L., de Wit J.H.W., Rietveld G., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, p. 3327.