

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 septembre 2006 (21.09.2006)

PCT

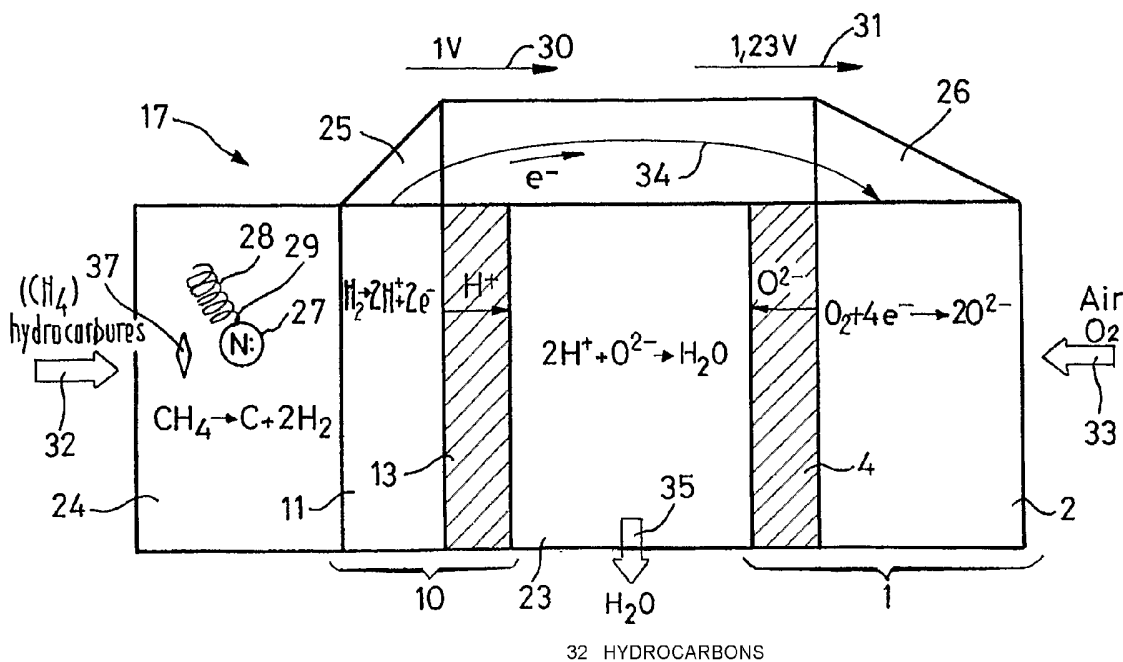
(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/097663 A2

- (51) Classification internationale des brevets : **Non classée**
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2006/050235
- (22) Date de dépôt international : 17 mars 2006 (17.03.2006)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 05 50696 17 mars 2005 (17.03.2005) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ARMINES** [FR/FR]; 60 Boulevard Saint Michel, F-75272 Paris Cedex 06 (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **THOREL, Alain** [FR/FR]; 37 rue des Orfèvres, F-91770 Saint-Vrain (FR).
- (74) Mandataire : **CABINET GRYNWALD**; 16 Rue De La Paix, F-75002 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HIGH TEMPERATURE FUEL CELL WITH MIXED ANIONIC AND PROTONIC CONDUCTION

(54) Titre : CELLULE DE PILE À COMBUSTIBLE HAUTE TEMPÉRATURE À CONDUCTION MIXTE ANIONIQUE ET PROTONIQUE



32 HYDROCARBONS

(57) Abstract: The invention concerns a high temperature fuel cell with mixed anionic and protonic conduction comprising a protonic conduction reforming membrane directly coupled to a solid oxide fuel cell with conduction by oxygen ions, enabling use of a gradually reforming anode generating carbon deposits to be avoided. The reverse operation of the present invention outside the reforming stage forms a high water temperature electrolyzer to produce hydrogen efficiently without having to separate it from water as is the case with current systems.

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/097663 A2

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une cellule de pile à combustible haute température à conduction mixte anionique et protonique comprenant une membrane de reformage à conduction protonique directement couplée à une cellule SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) à conduction par ions oxygène, permettant d'éviter la mise en œuvre d'une anode à reformage progressif générant des dépôts de carbone. Le fonctionnement inversé de la présente invention hors l'étape de reformage constitue un électrolyseur à haute température de l'eau apte à produire de façon efficace de l'hydrogène sans avoir à le séparer de l'eau comme c'est le cas dans les systèmes actuels.

Cellule de pile à combustible haute température à conduction mixte anionique et protonique

Le domaine technique de la présente invention est celui des piles à
5 combustible et des électrolyseurs à haute température.

On connaît des cellules 1 de pile à combustible de type anionique, ou
cellules SOFC (Solid Oxide Fuel Cell en anglais) représentées à la figure 1.
Ces cellules 1 comportent une cathode 2 et une anode 3 reliées entre elles par
l'intermédiaire d'un électrolyte 4. Ces cellules 1 créent un courant 5 allant de
10 l'anode 3 émettrice d'électrons vers la cathode 2 réceptrice d'électrons.

A cette fin, de l'air ou de l'oxygène 6 est acheminé vers la cathode 2.
Cette cathode 2 transforme l'oxygène de l'air en ions O_2^- . Ces ions O_2^-
traversent alors l'électrolyte 4 vers l'anode 3. Ces ions O_2^- se recombinent
avec de l'hydrogène au niveau de l'anode 3 pour former de l'eau, après avoir
15 libéré des électrons. Comme les molécules d'oxygène captent puis libèrent des
électrons et que l'électrolyte 4 n'est pas conducteur électronique, le courant 5
se crée dans la pile de l'anode 3 vers la cathode 2 suivant un chemin extérieur
à l'électrolyte 4.

On connaît également des cellules 10 de pile à combustible de type
20 protonique ou cellules PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell en anglais)
représentées à la figure 2. Ces cellules 10 comportent une anode 11 et une
cathode 12 reliées entre elles par un électrolyte 13. Ces cellules 10 créent un
courant 14 d'électrons allant de l'anode 11 vers la cathode 12.

A cette fin, de l'hydrogène est acheminé vers l'anode 11. Cette anode
25 11 transforme alors l'hydrogène en ions H^+ . Ces ions H^+ traversent
l'électrolyte 13 vers la cathode 12. Ces ions H^+ se recombinent avec de
l'oxygène au niveau de la cathode 12 pour former de l'eau, après avoir capté
des électrons. Comme les molécules d'hydrogène libèrent puis captent des
électrons et que l'électrolyte 13 n'est pas conducteur électronique, le courant
30 14 se crée dans la pile de l'anode 11 vers la cathode 12 suivant un chemin
extérieur à l'électrolyte 13.

L'invention propose de combiner les deux cellules 1 et 10, de manière
que les anions O_2^- produit par la pile anionique et les protons H^+ produits par
la pile protonique se combinent entre eux pour former de l'eau.

35 A cette fin, dans l'invention, on supprime l'anode de la pile anionique et

2

la cathode de la pile protonique et on relie les électrolytes de ces piles par l'intermédiaire d'une couche de liaison poreuse autorisant la recombinaison des ions H^+ et des ions O_2^- pour former de l'eau. En outre, on utilise une membrane de reformage pour la production d'hydrogène.

5 Plus précisément, l'invention résulte du couplage entre une membrane de reformage et de séparation d'hydrogène à conduction protonique à une cellule SOFC (Solid Oxide Fuel Cell en anglais) classique à conduction par ions oxygène, ceci plutôt que d'utiliser une anode à reformage progressif, difficile à mettre au point, et pour laquelle le problème du dépôt de carbone
10 n'est aujourd'hui pas résolu.

La membrane de reformage est constituée d'un mésoporeux en nanodiamants à fonction catalytique (par exemple à particules de Ni) couplé à une membrane de séparation en oxyde à conduction protonique (à titre d'exemple, composés $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ ou $SrCeO_3$). L'art antérieur montre
15 que les propriétés d'un support de catalyse en nanodiamants sont excellentes. Associés à un catalyseur classique (par exemple des particules de nickel), la réaction de reformage par exemple du méthane peut être catalysée dès $600^\circ C$ (au lieu des $700^\circ C$ à $750^\circ C$ habituels) grâce à une très bonne gestion des résidus carbonés qui croissent sous forme filamenteuses à proximité des
20 particules de nickel, sans empoisonner les sites actifs de ces particules de nickel.

De l'hydrogène d'excellente qualité peut ainsi être produit, puis filtré en étant transformé en protons au travers de la membrane protonique associée. Des protons H^+ arrivent ainsi directement sur la SOFC couplée, conduisant à
25 une efficacité maximale. De l'autre côté, une cellule SOFC "classique" transforme l'oxygène de l'air en ions O_2^- (par exemple cathode en LSM + YSZ ou cérium/gadolinium) qui progressent au travers de l'électrolyte (par exemple en YSZ ou en composite cérium/gadolinium).

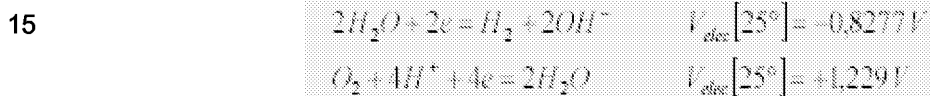
La couche de liaison entre l'électrolyte de la SOFC "classique" et la
30 membrane de séparation protonique est un composite poreux fait d'une part d'un oxyde protonique (par exemple, $BaCeO_3$ ou $SrCeO_3$) et d'autre part d'un oxyde anionique (par exemple, YSZ ou cérium/gadolinium). Ces deux phases doivent percoler dans un ensemble fortement poreux. La fonction assurée par cette couche est la recombinaison entre les H^+ provenant de la membrane de

3

séparation post-reformage et les O²⁻ arrivant directement de l'électrolyte de la SOFC "classique". L'eau ainsi produite est évacuée par la porosité de la couche de liaison.

Les avantages de la cellule selon l'invention sont les suivants :

- 5
- Pas d'apparition d'eau aux électrodes (en régime statique, l'eau neutralise les sites actifs dans les systèmes classiques, nécessitant un flux de gaz dynamique aux électrodes) puisque l'eau est créée et évacuée au niveau de la membrane poreuse composite centrale où s'effectue la réaction $2H^+ + O^{2-} \rightarrow H_2O$
- 10
- Reformage direct in-situ à 600°C, et gestion non pénalisante des dépôts de carbone sur les facettes de nanodiamants;
 - Pas de dépôt de carbone à l'anode de la SOFC
 - Addition globale des potentiels électrochimiques des réactions :



A 25°C, le potentiel électrochimique global au travers de la cellule complète est environ de (1,229 + 0,8277)V, soit plus de 2V au lieu de 1,23 V pour une SOFC seule. Le calcul est détaillé précisément avec la figure 4.

20

- Possibilité d'utiliser le réseau de distribution de gaz naturel, et de s'affranchir des problèmes de stockage et de transport d'hydrogène, tout en fournissant à la SOFC de l'hydrogène d'excellente qualité.
 - L'hydrogène est produit "à la demande" puisque la force motrice est directement liée à la recombinaison des ions hydrogène et oxygène.
 - La séparation de l'hydrogène étant le résultat d'un processus physique, et non pas stérique comme dans les membranes nanoporeuses, il n'est pas nécessaire d'avoir une forte pression partielle d'hydrogène en amont.
 - Cohérence thermique entre la membrane de reformage et la SOFC qui fonctionnent toutes deux à 600-700°C°C.
- 25
- 30

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et à l'examen des figures qui l'accompagnent. Ces figures ne sont données qu'à titre illustratif et nullement limitatif de l'invention. Ces figures montrent :

- figure 1 (déjà décrite) : une représentation schématique d'une cellule

4

de pile à combustible de type anionique ;

- figure 2 (déjà décrite) : une représentation schématique d'une cellule de pile à combustible de type protonique ;

5 - figure 3 : une représentation schématique d'une cellule de pile à combustible selon l'invention ;

- figure 4 : une représentation schématique détaillée des différentes réactions se produisant à l'intérieur de la pile selon l'invention.

Les éléments identiques conservent la même référence d'une figure à l'autre.

10 La figure 3 montre une pile 17 selon l'invention dans laquelle l'électrode 2 et l'électrolyte 4 de la cellule 1 sont reliées à l'électrode 11 et à l'électrolyte 13 de la cellule 10 par l'intermédiaire d'une couche 23 de liaison faite d'un matériau composite poreux susceptible d'être le siège d'une recombinaison entre des protons H^+ et des anions O^{2-} .

15 Plus précisément, l'électrode 11 assurant la transformation de l'hydrogène en ions H^+ est reliée à l'électrolyte 13 assurant le transport de ces ions H^+ . L'électrode 11 est en céramique protonique poreuse à conduction mixte, et est susceptible de conduire les ions H^+ et les électrons. Cette électrode 11 est par exemple en $SrCeO_3$, $BaZrO_3$ ou en $BaCeO_3$ dopé, ou en
20 cermet « Céramique Protonique/Métal (par exemple $SrCeO_3/Ni$ ou $BaCeO_3/Ni$) », et possède une forte densité de points de réaction, c'est à dire beaucoup d'interfaces solide/pores, pour permettre un bon rendement de la transformation de l'hydrogène en ions H^+ .

L'électrolyte 13 est en céramique protonique dense non conducteur
25 électronique, par exemple en $SrCeO_3$, $BaZrO_3$ ou en $BaCeO_3$ non dopé. Cet électrolyte 13 permet la séparation de l'hydrogène et le transfert des ions H^+ de l'électrode 11 vers la couche 23 de liaison.

Par ailleurs, l'électrode 2 assurant la transformation d'oxygène en ions O^{2-} est reliée à l'électrolyte 4 assurant le transport de ces ions O^{2-} . L'électrode
30 2 assure une conduction mixte des ions O^{2-} et des électrons captés par l'oxygène. A cet effet, l'électrode 2 est faite d'un conducteur mixte en milieu oxydant, par exemple en LSM ($LaSrMn$).

L'électrolyte 4 est réalisé en zircone stabilisée à l'yttrine (ZrO_2/Y_2O_3) ou en CeO_2 non conducteur électronique. Cet électrolyte 4 assure le transfert des

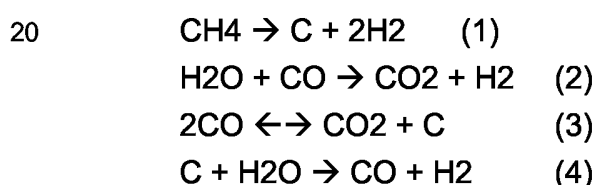
5

ions O²⁻ de l'électrode 4 vers la couche 23 de liaison.

La couche 23 de liaison est positionnée entre l'électrolyte 13 et l'électrolyte 4. Cette couche 23 est réalisée en un composite poreux comportant un oxyde protonique, par exemple BaCeO₃, BaZrO₃ ou SrCeO₃,
5 pour assurer le déplacement des ions H⁺, et un oxyde anionique, par exemple YSZ ou de la cérine/gadolinium, pour assurer le déplacement des anions O²⁻. Les réseaux ionique, protonique et poreux percolent, c'est-à-dire qu'ils sont suffisamment denses pour assurer le déplacement des protons H⁺, des anions O²⁻ et l'évacuation de l'eau à l'intérieur de la couche 23 de liaison. Pour
10 assurer cette percolation des réseaux, on s'assure que la couche 23 comporte au moins 30% d'oxyde anionique, au moins 30% d'oxyde protonique et au moins 30% de pores, dans le cadre d'une morphologie sphérique des composants de la couche 23.

En outre, une membrane 24 de reformage assurant la transformation de
15 méthane CH₄ en hydrogène est au contact de l'électrode 11. Cette membrane 24 permet de produire directement de l'hydrogène à partir de méthane. Ce système évite le stockage problématique de l'hydrogène.

A cet effet, cette membrane 24 est notamment le siège des réactions suivantes :



La membrane 24 est poreuse et est réalisée à base de nickel pour
25 favoriser la transformation du méthane en hydrogène (réaction (1)). La membrane comporte en outre des nanodiamants 37 de taille comprise entre 5 et 30 nm. Ces nanodiamants 37 permettent d'éviter la formation d'une monocouche de carbone autour des particules de nickel qui engendrerait une diminution de l'efficacité de la pile.

30 A cet effet, les nanodiamants 37 piègent les atomes 28 de carbone sous forme filamentaire dans une zone proche des particules 27 de Ni. Les atomes 28 de carbone s'accumulent ainsi les uns sur les autres, et forment des nanotubes autour des particules de Ni, les bases 29 de ces cylindres étant accrochées sur une face des particules 27 de nickel.

6

Les nanodiamants utilisés peuvent être obtenus à partir du broyage de diamants non exploitables en tant que pierre précieuse ou par détonation d'hydrocarbures dans une enceinte sous pression et à haute température.

En variante, la membrane 24 transforme un autre hydrocarbure en hydrogène. En variante, la pile 17 ne comporte pas de membrane 27 et est alimentée par une source distincte d'hydrogène.

Un collecteur d'électrons 25 au contact de l'électrode 11 et un distributeur d'électrons 26 au contact de l'électrode 2 assurent la circulation des électrons de l'électrode 11 (l'anode) vers l'électrode 2 (la cathode).

Lors d'un fonctionnement de la cellule 17 selon l'invention, un hydrocarbure, tel que du méthane CH_4 , est acheminé vers la membrane 24 qui le dissocie pour produire entre autres de l'hydrogène H_2 . Cet hydrogène H_2 est ensuite transformé en ions H^+ par l'anode 11, des électrons étant libérés par l'hydrogène pour réaliser cette transformation. Les ions H^+ se déplacent vers la couche 23 de liaison via l'électrolyte 11. Ainsi, l'électrode 11 et l'électrolyte 13 filtrent l'hydrogène généré par la membrane 24 de reformage, et seuls les ions H^+ arrivent sur la couche de liaison 23.

Par ailleurs, de l'air ou de l'oxygène 33 est acheminé vers la cathode 2 qui transforme cet oxygène en ions oxygène O_2^- , des électrons étant captés par les molécules d'oxygène O_2 pour réaliser cette transformation. Les ions O_2^- sont alors transférés vers la couche 23 de liaison via l'électrolyte 4. Ces ions O_2^- et les ions H^+ s'associent alors pour former de l'eau à l'intérieur de la couche 23 de liaison. L'eau formée est évacuée par les pores de cette couche 23 suivant un chemin 35.

Comme les électrons libérés au niveau de l'anode 11 compensent les électrons captés au niveau de la cathode 2, et que les électrolytes 4 et 13 ne sont pas conducteurs électroniques, le courant 34 se crée du collecteur vers le distributeur d'électrons suivant un chemin extérieur aux électrolytes.

Au bout d'un certain temps d'utilisation (quelques centaines à quelques milliers d'heures), on brûle, sous atmosphère oxydante, sans excéder une température où les nanodiamants se décomposent (700°C) les éléments de carbone piégés grâce aux nanodiamants 37 de manière à régénérer la membrane 24 de reformage.

La pile 17 possède globalement une différence de potentiel égale à la

7

somme des différences de potentiel (30 et 31) des piles 1 et 10 prises
séparément soit 2.3V comme montré ci-après. Comparé à la cellule 1, il faut
environ deux fois moins de cellules pour réaliser une pile de 220V. La pile à
combustible selon l'invention fonctionne à une température comprise entre 500
5 et 800°C environ.

La figure 4 montre le détail des équations se produisant au niveau de
l'électrode 11 (compartiment 1), de la couche de liaison 23 (compartiment 2) et
de l'électrode 2 (compartiment 3).

En circuit ouvert, il est possible d'établir les équilibres aux interfaces
10 entre électrodes et couche de liaison. Avant de détailler les équations, on
définit les expressions des potentiels électrochimiques ($\tilde{\mu}$) des espèces en
fonction des potentiels chimiques (μ) et électriques (φ) :

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{X^{n-}} &= \mu_{X^{n-}} - nF\varphi^{ES} \\ \tilde{\mu}_{X_n} &= \mu_{X_n}\end{aligned}$$

A chaque interface, les potentiels électrochimiques des espèces en
15 équilibre sont égaux. Dans le cas de l'interface entre l'électrode 11
(compartiment 1 pour l'indice) et la couche 23 (compartiment 2 pour l'indice) de
la membrane protonique, on obtient les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{H_2}^1 &= 2\tilde{\mu}_{H^+}^{ES,1} + 2\tilde{\mu}_{e^-}^1 \\ 2\tilde{\mu}_{H^+}^{ES,2} + 2\tilde{\mu}_{e^-}^2 &= \tilde{\mu}_{H_2}^2\end{aligned}$$

Dans le cas de l'interface entre la couche 23 (compartiment 2 pour
20 l'indice) et l'électrode 2 (compartiment 3 pour l'indice) de la membrane
anionique, on obtient les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{O_2}^2 &= 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{ES,2} + 4\tilde{\mu}_{e^-}^2 \\ 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{ES,3} + 4\tilde{\mu}_{e^-}^3 &= \tilde{\mu}_{O_2}^3\end{aligned}$$

Une particularité des électrolytes solides ioniques est que la
concentration en porteurs de charge est identique dans tout le volume du
25 matériau lorsque le matériau est à l'équilibre. Par conséquent les potentiels
chimiques des espèces conductrices sont également égaux :

$$\begin{aligned}\mu_{H^+}^{ES,1} &= \mu_{H^+}^{ES,2} \\ \mu_{O^{2-}}^{ES,2} &= \mu_{O^{2-}}^{ES,3} \\ \mu_{e^-}^1 &= \mu_{e^-}^2\end{aligned}$$

Tension aux bornes de la membrane protonique :

8

$$\begin{cases} \mu_{H_2}^1 = 2\mu_{H^+}^{ES,1} + 2F\varphi^{ES,1} + 2\mu_{e^-}^1 - 2F\varphi^1 \\ 2\mu_{H^+}^{ES,2} + 2F\varphi^{ES,2} + 2\mu_{e^-}^2 - 2F\varphi^2 = \mu_{H_2}^2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \mu_{H_2}^1 - \mu_{H_2}^2 = 2F(\varphi^{ES,1} - \varphi^{ES,2}) + 2(\mu_{e^-}^1 - \mu_{e^-}^2) - 2F(\varphi^1 - \varphi^2)$$

Le potentiel chimique d'un gaz est lié à sa pression partielle :

$$\mu_{H_2} = \mu_{0,H_2} + RT \ln \frac{p_1}{p_0}$$

- 5 A l'aide de cette expression, on peut relier la différence de potentiel aux bornes d'une membrane à la différence de pression partielle gazeuse dans chaque compartiment de part et d'autre de la membrane :

$$\varphi^1 - \varphi^2 = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2,1}}{p_{H_2,2}}$$

Tension aux bornes de la membrane anionique :

- 10 En appliquant le même raisonnement que précédemment, on obtient :

$$\varphi^3 - \varphi^2 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2,3}}{p_{O_2,2}}$$

- En fixant des valeurs de pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 0,2 bar dans les compartiments « riches » et 10^{-18} dans les compartiments « pauvres », la différence de potentiels totale est calculable. Pour des valeurs réalistes des pressions partielles (telles qu'utilisées dans les calculs relatifs aux SOFC), on trouve une différence de potentiel égale à 2,4V aux bornes de cette membrane mixte protonique et anionique, ce qui est plus de deux fois supérieur à la tension aux bornes d'une SOFC ou d'une PCFC. Par rapport à ces piles, pour une tension et une densité de courant équivalentes, un empilement sera deux fois moins encombrant.

- 20 Le fonctionnement de la cellule 17 est réversible. En effet, si on considère une cellule 17 sans membrane de reformage 24 et qu'on lui applique un courant, cette cellule étant alimentée par de l'eau, il est possible d'obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène.

- 25 Plus précisément, si un courant électrique est imposé de l'électrode 2 vers l'électrode 11, la cellule fonctionne alors à l'envers et devient un électrolyseur à haute température.

Dans ce cas, l'eau est pompée vers la couche 23 de liaison. Comme la

9

céramique protonique de la couche 23 de liaison possède des propriétés catalytiques de dissociation de l'eau, des protons H^+ et des anions O_2^- sont formés dans la couche de liaison 23.

Les protons formés dans la couche de liaison 23 progressent au travers
5 de l'électrolyte 13 vers la couche 11, qui devient alors la cathode du système, et au sein de laquelle les protons H^+ captent des électrons pour former de l'hydrogène H_2 .

Par ailleurs, les anions O_2^- formés dans la couche de liaison 23 progressent au travers de l'électrolyte 4 vers l'électrode 2, qui devient alors
10 l'anode du système, et au sein de laquelle les ions O_2^- relâchent des électrons pour former de l'oxygène O_2 .

Un tel système est innovant par rapport aux systèmes d'électrolyseurs actuels car il permet la séparation totale entre d'une part l'eau, d'autre part l'hydrogène, et en dernier lieu l'oxygène.

En effet, un électrolyseur constitué d'une SOFC fonctionnant à l'envers
15 produit de l'oxygène à l'anode, et un mélange d'eau et d'hydrogène à la cathode, qu'il faudra filtrer ultérieurement pour obtenir de l'hydrogène. Or un mélange H_2/H_2O à haute température est délicat à manipuler. Avec l'invention le filtrage de l'hydrogène n'est pas nécessaire, l'hydrogène obtenu étant
20 séparé de l'eau.

En outre, un électrolyseur constitué d'une PCFC fonctionnant à l'envers produit de l'hydrogène à la cathode, et un mélange d'eau et d'oxygène à l'anode. Or un mélange H_2O/O_2 à haute température est hautement corrosif pour les connecteurs électriques d'un tel système. Il n'existe pas un tel
25 mélange corrosif avec l'invention, l'oxygène obtenu étant séparé de l'eau.

REVENDEICATIONS

1 - Cellule (17) de pile à combustible, caractérisée en ce qu'elle comporte une anode (11) en contact avec un premier électrolyte (13), et une cathode (2) en contact avec un deuxième électrolyte (4), une couche (23) de liaison étant positionnée entre le premier et le deuxième électrolyte (13, 4),

- l'anode (11) étant apte à transformer de l'hydrogène en ions H⁺, les ions H⁺ étant transférés vers la couche (23) de liaison via le premier électrolyte (13),

- la cathode (2) étant apte à transformer de l'oxygène en ions O²⁻, les ions O²⁻ étant transférés vers la couche (23) de liaison via le deuxième électrolyte (4),

- les ions O²⁻ et les ions H⁺ se transformant en eau à l'intérieur de la couche (23) de liaison,

- un courant d'électrons se formant entre l'anode et la cathode.

2 - Cellule de pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche (23) de liaison est à base de matériau poreux et comporte :

- une phase d'oxyde protonique comme par exemple du BaCeO₃, ou du BaZrO₃ ou du SrCeO₃, et

- une phase d'oxyde ionique, comme par exemple du YSZ ou un composite cérine/gadolinium, et

- une phase poreuse destinée à l'évacuation de l'eau,

- ces trois phases étant destinées à percoler dans la couche de liaison, la phase d'oxyde protonique permettant le déplacement des ions H⁺ à l'intérieur de la couche (23) de liaison, la phase d'oxyde ionique permettant le déplacement des ions O²⁻ à l'intérieur de la couche (23) de liaison, la porosité permettant le déplacement de l'eau à l'intérieur de la couche (23) de liaison.

3 - Cellule de pile à combustible selon la revendication 2, caractérisée en ce que la couche (23) de liaison comporte au moins 30% d'oxyde protonique, au moins 30 % d'oxyde ionique et au moins 30% de matériau poreux.

4 - Cellule de pile à combustible selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre :

11

- une membrane (24) de reformage en contact avec l'anode (11), cette membrane (24) transformant un hydrocarbure en hydrogène, cette membrane (24) étant à base de nickel (27) et comportant des nanodiamants (37), ces nanodiamants (37) permettant de piéger des particules (28) de carbone qui
5 apparaissent lors de la transformation de l'hydrocarbure en hydrogène, ces particules (28) de carbone étant piégées sous forme filamentaire à proximité des particules de nickel (27).

5 - Cellule de pile à combustible selon la revendication 4, caractérisée en ce que :

10 - les nanodiamants (37) possèdent une taille comprise entre 5 et 30nm.

6 - Cellule de pile à combustible selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que :

- l'anode (11) est dopée avec des cations hétérovalents de manière à être un conducteur mixte de protons H⁺ et d'électrons, cette anode étant
15 réalisée en BaCeO₃, ou en SrCeO₃ ou en BaZrO₃ ou en cermet.

7 - Cellule de pile à combustible selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que :

- le premier électrolyte (13) est en céramique protonique dense non conducteur électronique à base de SrCeO₃ ou de BaZrO₃, ou de BaCeO₃ non
20 dopé.

8 - Cellule de pile à combustible selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que :

- la cathode (2) est un conducteur mixte en milieu oxydant à base de LSM, cette cathode étant conductrice des ions oxygène O₂⁻ et d'électrons.

25 9 - Cellule de pile à combustible selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que :

- le deuxième électrolyte (4) est à base de zircone stabilisée à l'yttrine (ZrO₂/Y₂O₃) ou en Ce₂O₃ et est conducteur des ions O₂⁻ mais non conducteur électronique.

30 10 - Cellule (17) de pile à combustible selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend une combinaison d'une cellule (1) de pile anionique et d'une cellule (10) de pile protonique, la cellule (1) de pile anionique et la cellule (10) de pile protonique étant respectivement dépourvues d'anode (3) et de cathode (12), des électrolytes (4, 13) de ces cellules (1, 10)

12

étant reliées par l'intermédiaire d'une couche (23) de liaison permettant la recombinaison d'ions O²⁻ générés par la cellule (1) de pile anionique et d'ions H⁺ générés par la cellule (10) de pile anionique pour former de l'eau.

11- Cellule (17) de pile à combustible fonctionnant en électrolyseur,
5 caractérisée en ce qu'elle comporte une première électrode (11) en contact avec un premier électrolyte (13), et une deuxième électrode (2) en contact avec un deuxième électrolyte (4), une couche (23) de liaison étant positionnée entre le premier et le deuxième électrolyte (13, 4),

- les électrodes (11, 2), les électrolytes (13, 4) et la couche (23) de
10 liaison étant tels que lorsqu'un courant électrique est appliqué de la première électrode (2) vers la deuxième électrode (11), la cellule (17) dissocie de l'eau en oxygène et en hydrogène,

- la couche (23) de liaison étant apte à pomper de l'eau et possédant des propriétés catalytiques de dissociation de l'eau en protons H⁺ et en anions
15 O²⁻,

- le premier électrolyte (13) étant apte à transférer les protons H⁺ formés dans la couche (23) de liaison de cette couche (23) de liaison vers la première électrode (11),

- cette première électrode (11) étant apte à transformer les protons H⁺
20 transférés par le premier électrolyte (13) en hydrogène,

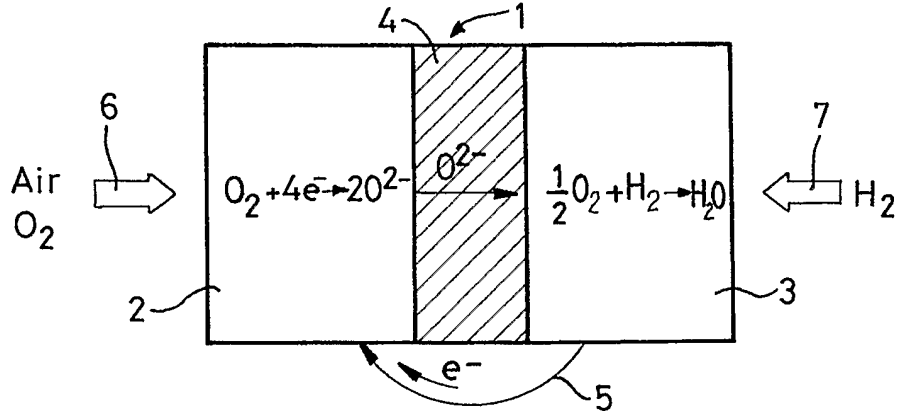
- le deuxième électrolyte (4) étant apte à transférer les protons O²⁻ formés dans la couche (23) de liaison de cette couche (23) de liaison vers la deuxième électrode (2),

- cette deuxième électrode (2) étant apte à transformer les protons O²⁻
25 transférés par le deuxième électrolyte (4) en oxygène.

1/2

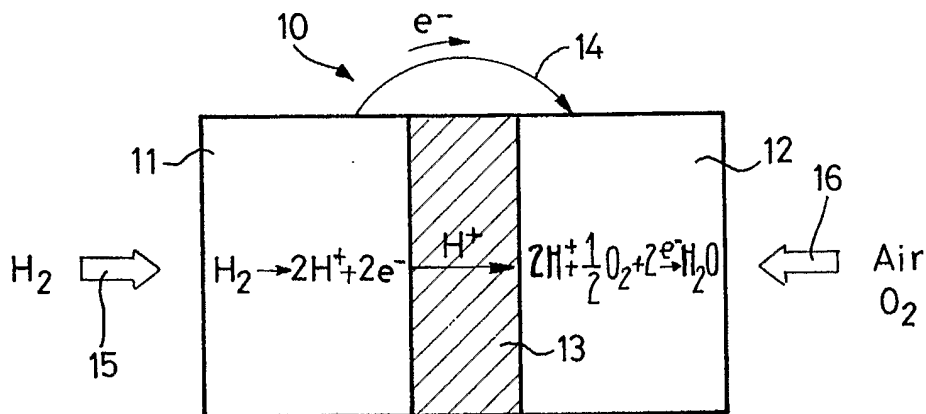
FIG_1

ETAT DE LA TECHNIQUE

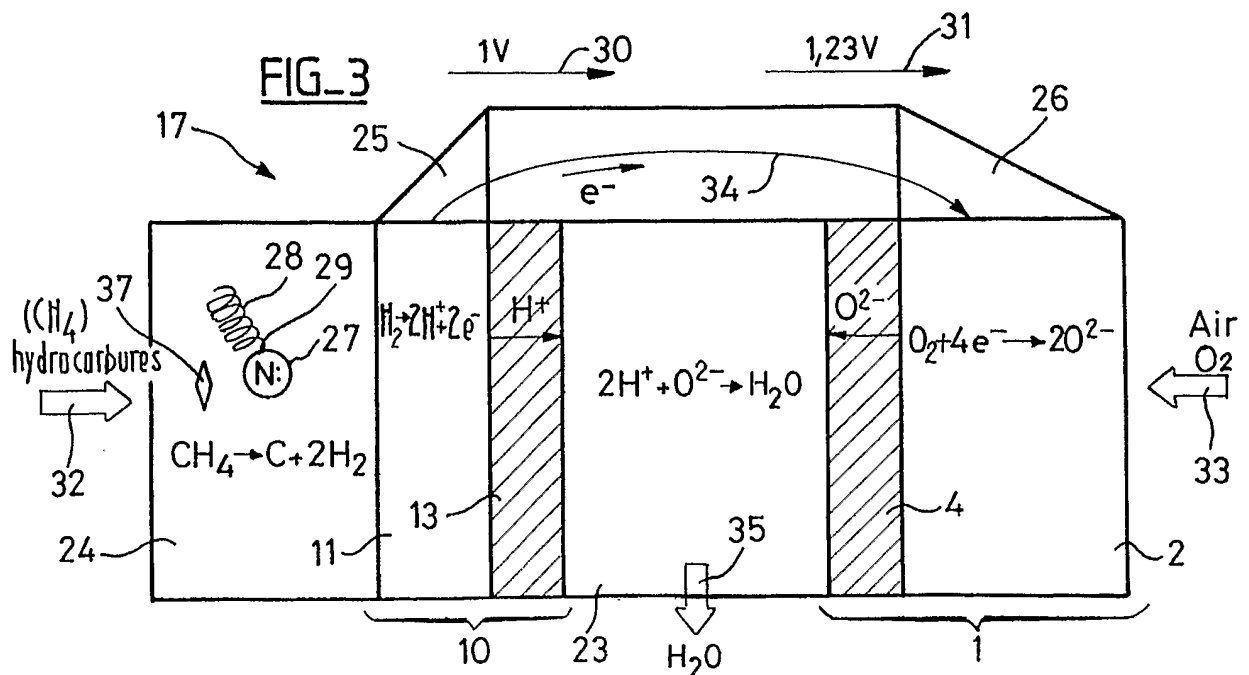


FIG_2

ETAT DE LA TECHNIQUE



FIG_3



FIG_4

