HAL
open science

Nouvelles architectures de surfaces d'échanges de piles à combustible de type SOFC pour l'amélioration de l'efficacité électrochimique

Maya Geagea

To cite this version:

Maya Geagea. Nouvelles architectures de surfaces d'échanges de piles à combustible de type SOFC pour l'amélioration de l'efficacité électrochimique. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEM046 . tel-01901236

HAL Id: tel-01901236

https://pastel.hal.science/tel-01901236v1

Submitted on 22 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Nouvelles architectures de surfaces d'échanges de piles à combustible de type SOFC pour l'amélioration de l'efficacité électrochimique

Ecole doctorale n°432

SCIENCE DES METIERS DE L'INGENIEUR

Spécialité SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

COMPOSITION DU JURY :

Mme Daria VLADIKOVA
IEES-BAS, Président

M. Michel CASSIR
Chimie Paristech, Rapporteur

M. Guilhem DEZANNEAU
CentraleSupélec, Rapporteur

M. Paolo PICCARDO
Université de Gênes, Examinateur

M. Francesco DELLORO
MINES Paristech, Examinateur

Mme Solène VALENTIN
Air Liquide, Examinateur

M. Anthony CHESNAUD
MINES Paristech, Examinateur

M. Alain THOREL
MINES Paristech, Examinateur

Soutenue par Maya **GEAGEA**
le 26 avril 2017

Dirigée par **Alain THOREL**

MINES ParisTech | PSL

SOMMAIRE GENERAL

Introduction générale 8

Chapitre I – Piles à combustible de type SOFC : présentation et voies d'amélioration des performances 17

Chapitre II – Mise en œuvre et optimisation de la microstructure du cermet d'anode 44

Chapitre III – Modélisation des performances des cellules à interface(s) architecturée(s) 82

Chapitre IV – Réalisation et caractérisation électrique d'une pile de type SOFC à interfaces électrode/électrolyte architecturées 115

Conclusion générale 153

Annexe 156

Chapitre I – Piles à combustible de type SOFC : présentation et voies d'amélioration des performances

1. Introduction 18
2. Eléments de base d'une pile de type SOFC 19
   2.1. Structure et principe de fonctionnement 19
   2.2. Composants et matériaux existants 20
      2.2.1. L'électrolyte 20
      2.2.2. L'anode 22
      2.2.3. La cathode 24
   2.3. Les différentes géométries de cellule planaire 27
      2.3.1. Electrolyte support 28
      2.3.2. Anode support 28
      2.3.3. Métal support 29
3. Approches thermodynamique et électrochimique 29
   3.1. Energie libre de Gibbs 29
   3.2. Force électromotrice et potentiel en décharge 30
   3.3. Surtension de polarisation 31
      3.3.1. Surtensions d'activation (cinétique de transfert de charge) 32
      3.3.2. Surtensions de résistances (pertes Ohmiques) 33
      3.3.3. Surtensions de concentration (transport de masse) 33
   3.4. Avantages dans les piles de type SOFC 34
   3.5. Problématiques des piles de type SOFC 34
4. Voies d'amélioration des performances d'une pile de type SOFC 35
   4.1. Etat actuel des recherches 35
   4.2. Objectifs des travaux de thèse 37
5. Références bibliographiques 39

Chapitre II – Mise en œuvre et optimisation de la microstructure du cermet d'anode

1. Introduction 45
2. Mise en œuvre expérimentale 46
   2.1. Matériaux pulvérulents utilisés 46
      2.1.1. La poudre d'oxyde de Nickel (II) 47
      2.1.2. La poudre de zircone yttriée 47
      2.1.3. Choix du porogène 48
   2.2. Préparation des différents Cermets d'anode 51
   2.3. Scénario thermique employé pour le frittage 52
   2.4. Réduction des composites en cermets 55
3. Optimisation de la microstructure du cermet 55
   3.1. Influence de la porosité 55
      3.1.1. Bases théoriques de la diffusion des gaz dans l'anode 56
         3.1.1.1. Gaz idéal 58
         3.1.1.2. Coefficients de diffusion 60
         3.1.1.3. Libre parcours moyen 61
      3.1.2. Etude de perméabilité 62
         3.1.2.1. Principe, montage expérimental et échantillons 62
         3.1.2.2. Résultats et discussion 66
   3.2. Effet de la teneur en nickel sur les caractéristiques du cermet 73
      3.2.1. Généralités 73
      3.2.2. Conditions expérimentales des mesures de conductivité électronique 75
4. Conclusion 77
5. Références bibliographiques 79

Chapitre III – Modélisation des performances des cellules à interface(s) architecturée(s)

1. Introduction 83
2. Présentation du modèle numérique micro- et macroscopique 83
   2.1. Hypothèses du modèle 83
   2.2. Modèle de transfert de charges (ions et électrons) 84
      2.2.1. Modèle de transfert des ions 84
      2.2.2. Modèle de transfert des électrons 85
   2.3. Modèle de transfert de masse (gaz) 86
      2.3.1. Modèle de Stephan-Maxwell 86
      2.3.2. Modèle de « Dusty-Gas » (MDG) 88
   2.4. Modèle électrochimique 89
3. Modélisation, géométries et résultats 93
   3.1. Modélisation en 2D 93
      3.1.1. Géométries 93
      3.1.2. Résultats 94
   3.2. Modélisation en 3D 97
      3.2.1. Géométries 97
      3.2.2. Résultats 98
         3.2.2.1. Effet du motif sur la pression partielle des gaz 100
         3.2.2.2. Effet du motif sur les surtensions d'activation 102
         3.2.2.3. Effet du motif sur les surtensions de concentration 103
         3.2.2.4. Effet du motif sur la distribution des courants d'échange 105
         3.2.2.5. Effet du motif sur les courbes i/v 107
   3.3. Optimisation de la géométrie de l'interface cubique 107
4. Conclusion et faisabilité expérimentale 109
5. Références bibliographiques 113

Chapitre VI – Réalisation et caractérisation électrique d'une pile de type SOFC à interfaces électrode/électrolyte architecturées

1. Introduction 116
2. Mise en œuvre expérimentale 118
   2.1. Génération de motifs géométriques périodiques aux interfaces : choix des motifs 118
   2.2. Architectures de la surface des anodes 123
   2.3. Procédés d'élaboration de l'électrolyte 124
   2.4. Fabrication de bicouches anode/électrolyte 127
      2.4.1. Frittage séquencé du couple anode/électrolyte 127
      2.4.2. Co-frittage du couple anode/électrolyte 129
      2.4.3. Choix de la séquence de procédés de mise en œuvre 131
   2.5. Fabrication de la cathode 133
      2.5.1. Dépôt de la cathode sur bicouches anode/électrolyte architecturées 134
      2.5.2. Résultats et discussion 135
3. Caractérisation électrique des cellules 135
   3.1. Description des échantillons pour les mesures électriques 136
   3.2. Présentation du banc de tests électrochimiques 140
   3.3. Acquisition des courbes caractéristiques i/v 141
   3.4. Résultats et discussion 142
   3.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe 145
      3.5.1. Conditions opératoires 146
      3.5.2. Résultats et discussion 147
4. Conclusion 149
5. Références bibliographiques 151

Glossaire

Notations

σ	Conductivité / S cm^{-1}
E_a	Energie d'activation / eV
R_{el}	Résistance de l'électrolyte / Ohm
η_a	Surtension anodique / V
η_c	Surtension cathodique / V
T	Température / K ou °C
U	Tension d'une cellule-unité / V

Abréviations

AFC	Alkaline Fuel Cell (pile alcaline)
ALD	Atomic Layer Deposition (dépôt de couches atomiques)
ASR	Area Specific Resistance (résistance normalisée de la cellule)
BIN	$BaIn_{1-x}Ti_xO_{2.5-\delta}$
CGO	$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$
CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
CSZ	$Zr_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$
CYO	$Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$
f.e.m	Force électromotrice de la pile
GDC	Oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium
IT-SOFC	Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire)
LSCF	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$
LSC	$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$
LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductor (conducteur mixte : électronique et ionique)
PAC	Pile à combustible
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (pile à combustible à membrane échangeuse de protons)
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
ScSZ	$Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$
SDC	$Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (pile à combustible à oxydes solides)
TEC	Thermal Expansion Coefficient (coefficient de dilatation thermique)
TPB	Triple Phase Boundary (segment triple)
YDC	Yttria-doped ceria (oxyde de cérium dopé à l'oxyde d'yttrium)
YSZ	Yttria-stabilized zirconia (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)

Introduction générale

Dominé par les énergies fossiles (à base de pétrole, de gaz et de charbon), le modèle énergétique, actuellement au cœur de vives polémiques [1-4], fait planer une double menace sur notre environnement : il expose la planète à l'épuisement inéluctable de ses réserves naturelles et contribue à l'émission de gaz à effet de serre. Ainsi, le cadre général des recherches sur l'énergie menées aujourd'hui concerne en priorité ces deux points avec l'objectif de diversifier les moyens de production du parc énergétique actuel et ainsi limiter la dépendance aux énergies fossiles. Dans ce contexte préoccupant, l'utilisation du vecteur hydrogène dans une pile à combustible (PaC) est une solution envisageable pour une production d'énergie efficace et non polluante. Ce vecteur représente donc aujourd'hui un enjeu majeur sur le plan environnemental, scientifique et économique, car les coûts de production de l'hydrogène doivent être compétitifs par rapport aux autres vecteurs d'énergie pour le même usage.

Dans la perspective d'augmenter la production d'énergies d'origine renouvelable, appelées « énergies vertes » ou « propres », afin de remplacer les énergies fossiles, et en raison du caractère intermittent des énergies primaires (par exemple éolienne et solaire) qui ne peuvent pas produire de l'électricité de façon constante, l'hydrogène sera l'acteur incontournable du XXIème siècle face à la croissance de la demande mondiale en énergie. N'existant pas sur terre à l'état naturel sous sa forme moléculaire pure H_2, l'hydrogène pourrait être quasi-inépuisable à condition de savoir le produire (reformage ou gazéification d'hydrocarbures et de la biomasse, électrolyse de l'eau, extraction de gisements sous-marins de méthane) en quantité suffisante à un coût compétitif (idéalement, à partir d'énergie bas carbone, nucléaire et renouvelable) et de le stocker efficacement dans des conditions de sécurité acceptables avant emploi.

L'énergie électrochimique issue de la réaction par laquelle l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau peut être convertie en énergie électrique et en chaleur par la pile à combustible (PaC). L'atout majeur de ce dispositif est donc sa capacité à co-générer de l'électricité et de la chaleur tant que son approvisionnement en carburant et comburant est assuré. La chaleur récupérée peut alors être mise à profit pour un autre dispositif thermique.

Cette conversion énergétique peut s'opérer dans un large domaine de températures compris entre 80 et 1000°C. Il existe plusieurs types de pile à combustible dont la température de fonctionnement est conditionnée par la nature de l'électrolyte utilisé [5-7].

Au sein de la grande famille des piles à combustible, la technologie SOFC (pour Solid Oxide Fuel Cell) est plus intéressante, comparée à ses homologues opérant à plus basse température, pour sa densité de courant et son rendement énergétique élevé (50 à 70% en co-génération). Même si la faisabilité et la potentialité des PaC de type SOFC ont depuis longtemps été prouvées, leur commercialisation est encore retardée en raison de l'existence de plusieurs verrous scientifiques et techniques occasionnés par la haute température de fonctionnement (typiquement supérieure à 800°C), à savoir, une durée de vie limitée et un coût de fabrication encore trop élevé. En effet, les caractéristiques de la conductivité par ions O^{2-} de l'électrolyte actuellement utilisé, la zircone stabilisée à l'yttrium (communément appelé YSZ), imposent une température élevée pour atteindre les conditions de fonctionnement optimales. Bien qu'accommodante vis-à-vis du type de combustible utilisé du côté anodique [8-12], cette haute température est bien évidemment contraignante pour la cellule, formée entièrement de céramiques. Une cellule élémentaire de pile à combustible de type SOFC est constituée de deux électrodes poreuses, l'anode et la cathode, conducteurs mixtes ionique et électronique, séparées par une membrane d'électrolyte dense assurant l'imperméabilité au flux de gaz et le transport des ions O^{2-}. L'anode, un cermet (pour CERamique-METal) généralement constitué d'un mélange de nickel et du matériau d'électrolyte YSZ [13-17], est le centre de la réaction d'oxydation du combustible. La cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxygène ; il s'agit d'un MIEC (Mixed Ion and Electron Conductor), généralement en manganite de lanthane (III) substitué au strontium sur le site A (LSC) et éventuellement au fer (LSCF) sur le site B [18-21].

Dans le domaine des PaC de type SOFC, la recherche s'oriente vers un abaissement de la température de fonctionnement tout en cherchant à maintenir le niveau de performances ; cette action vise à répondre aux impératifs de durabilité, en limitant la réactivité entre les matériaux en contact, et de coût, en rendant possible l'utilisation d'alliages métalliques comme matériaux d'interconnexion, moins chers et plus stables, et dont les propriétés mécaniques et thermiques sont plus appropriées pour l'assemblage [22,23]. En parallèle, outre la sélection de matériaux stables dans les conditions imposées lors du fonctionnement (mélanges H_2/H_2O et O_2

respectivement à l'anode et à la cathode), la mise en œuvre d'une séquence de procédés bon marché [24-27], permettra de notablement réduire les coûts de fabrication de la cellule.
Ainsi, le défi actuel est d'atteindre le compromis « idéal » entre le coût, l'efficacité énergétique et la durabilité.

Une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, dans une configuration anode support, ou bien l'usage d'un matériau « de substitution » présentant des performances équivalentes, voire même supérieures, le changement du mode de conduction ou la mise en oeuvre d'un autre concept de pile à combustible, sont des stratégies expérimentées [28-32], et qui visent entre autres à abaisser la température de fonctionnement des technologies SOFC tout en augmentant leurs performances. Une autre stratégie permettant d'atteindre ce même objectif, et qui peut d'ailleurs être avantageusement couplée aux précédentes, repose sur l'usage de matériaux d'électrode présentant une faible résistance spécifique surfacique, nommé ASR (Area Specific Resistance) [33-37] et une excellente activité électrocatalytique [38-39]. De ce fait, la géométrie ainsi que la microstructure des membranes d'électrodes doivent être optimisées afin de minimiser les trois surtensions de polarisation : (i) la surtension de résistance, dont la valeur est conditionnée par la nature et l'épaisseur des composants ; (ii) la surtension d'activation, qui peut être minimisée par activation des processus de transfert de charge aux interfaces électrode/électrolyte, pour ainsi augmenter les courants d'échange i_o, limitants à faible courant de polarisation ; (ii) les surtensions de concentration, qui peuvent être réduites par l'amélioration du transfert des espèces gazeuses vers les sites électroactifs des électrodes, et ainsi augmenter les courants de saturations i_{cs} (cathode) et i_{as} (anode), limitants à fort courant de polarisation. Ces considérations impliquent la nécessité de développer des matériaux d'électrode à architecture (nature et surface d'échange de l'interface électrode/électrolyte) et microstructure (fraction volumique, taille et morphologie [tortuosité, percolation] du réseau poreux) optimisées afin d'abaisser la température de fonctionnement sans perte de performances [40-45].

Ainsi, l'intégration d'architectures aux interfaces électrode/électrolyte des assemblages, paramétrées à une échelle proche de celle de la microstructure (de quelques nanomètres à quelques micromètres) de l'électrode considérée est un bon exemple de cette philosophie. La stratégie suivie s'appuie donc sur le déploiement des surfaces d'échange [46,47] entre électrodes et électrolyte, où se déroulent les processus physiques, chimiques et électriques qui gouvernent les performances, à une échelle de quelques dizaines à quelques centaines de

micromètres, et ce par des techniques reproductibles et bas coûts (coulage en bande, sérigraphie, filmographie, estampage à froid des bandes crues, etc…). Cette architecturation des interfaces permettra d'augmenter les courants d'échange [46-49] entre les composants adjacents, et donc de minimiser les surtensions d'activation η_{act} et de résistance η_{res} qui limitent les performances d'une pile à combustible. Cette approche pourra être avantageusement couplée à une réduction drastique des chutes ohmiques par une forte diminution de l'épaisseur des membranes d'électrolyte [50-53] dans une configuration électrode architecturée support. Une technique de dépôt telle que l'ALD (Atomic Layer Deposition), adaptée pour revêtir d'une couche mince et dense un support présentant 'une très forte rugosité (présence de creux, de bosses, et de porosité en surface, …), sera alors envisagée. Cette couche mince viendra alors épouser la morphologie du premier motif imprégné sur l'électrode support pour donner naissance à une deuxième surface architecturée : ainsi en découle un couplage d'interfaces anode/électrolyte et électrolyte/cathode architecturées. L'intérêt d'une telle architecturation d'interface est triple : (i) améliorer la cohésion bilatérale entre composants, (ii) accroître les échanges qui s'opèrent entre eux, (iii) miniaturiser les dispositifs PaC hautes températures (une augmentation des surfaces d'échange permet d'envisager une diminution de la taille des composants). Le présent sujet fait suite à un brevet de perfectionnement [54], déposé par le Centre des Matériaux en 2011, concernant l'optimisation architecturale de la cathode d'une cellule innovante de pile à combustible, nommée IDEAL-Cell, dans le but d'améliorer l'efficacité des échanges électrochimiques qui se produisent, et de faciliter l'évacuation de l'eau formée.

L'objectif de la thèse est donc de démontrer le bénéfice d'une telle architecturation d'interfaces sur les propriétés électriques d'un assemblage anode/électrolyte/cathode typique d'une cellule élémentaire de pile à combustible de type SOFC. Pour ce faire, les performances électrochimiques d'un empilement intégrant de telles interfaces architecturées (motifs : cubes, pyramides, ellipsoïdes) seront comparées à celles mesurées sur un homologue à interfaces planes. Les empilements seront constitués à l'aide de matériaux de SOFC opérationnels, c'est-à-dire qui ont déjà fait leurs preuves. Ces recherches s'accompagneront du développement et de l'optimisation des procédés de mise en forme des matériaux et d'assemblages, avec pour objectif l'amélioration des performances des cellules, tout en s'évertuant à abaisser leur coût de fabrication.

L'étude menée dans le cadre de cette thèse reposera sur un triptyque – fabrication, caractérisation, modélisation. Il s'agira de relier les caractéristiques géométriques des interfaces obtenues aux performances électrochimiques des dispositifs. Des modélisations électrochimiques par la méthode des éléments finis permettront d'étayer le cycle d'optimisation architecturale et microstructurale en s'appuyant sur les résultats des mesures électriques.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale du contexte de l'étude. Il décrira notamment la structure, les prérequis sur les matériaux, le principe de fonctionnement, les avantages et les inconvénients des systèmes SOFC. Les solutions envisagées pour abaisser leur température de fonctionnement seront présentées en s'appuyant sur des travaux de référence. Le concept d'interfaces électrode/électrolyte architecturées sera introduit et les premières études théoriques menées sur cette thématique seront présentées. Le deuxième chapitre décrira les moyens expérimentaux et la démarche mis en œuvre pour l'élaboration des assemblages anode/électrolyte à interfaces planes et architecturées. Ce chapitre sera aussi dédié aux caractérisations microstructurales et électriques des bicouches anode/électrolyte afin de relier la morphologie des interfaces obtenues, ainsi que la microstructure des composants assemblés, à leurs propriétés électriques mesurées par spectroscopie d'impédance complexe et par voltamétrie à l'aide de bancs de test pour SOFC fournis par la société Fiaxell. Le troisième chapitre sera consacré à la modélisation électrochimique du comportement électrique de SOFC intégrant des interfaces planes et architecturées. Après sélection du motif de l'interface susceptible d'augmenter les échanges entre l'anode et l'électrolyte, il s'agira de paramétrer ses dimensions afin d'optimiser les performances de l'assemblage. L'enjeu principal de cette étude, en proposant une stratégie innovante visant à accroître les performances électriques des SOFC, ce qui in fine permettra d'abaisser la température de fonctionnement, est aussi de contribuer à l'amélioration de la durée de vie de ces systèmes, élément-clé pour un développement durable.

Références bibliographiques

[1] http://www.developpement-durable.gouv.fr/

[2] http://www.cop21.gouv.fr/

[3] www.ec.europa.eu/energy/

[4] www.horizon2020.gouv.fr

[5] www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells

[6] Sivasankaran V. Manufacturing and characterization of single cell Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells for APU in transport application. Burgundy University; **2014**

[7] www.fuelcelltoday.com

[8] Achenbach E, Riensche E. Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 52. **1994**; 283-288

[9] Atkinson A, Barnett S, Gorte R, Irvine JT, McEvoy A, Mogensen M, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. Nature Materials 3. **2004**; 17-27

[10] Zhan Z, Barnett S. An octane-fueled solid oxide fuel cell. Science. **2005**;844-847

[11] Liu J, Barnett S. Operation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells on Methane and Natural Gas. Solid State Ionics 158 (1-2). **2003**; 11-16

[12] Monteiro N, Noronha F, da Costa LO, Linardi M, Fonseca F. A direct ethanol anode for solid oxide fuel cell based on a chromite-manganite with catalytic ruthenium nanoparticles. Journal of hydrogen energy 37. **2012**; 9816-9829

[13] Minh N. Ceramic Fuel Cells. Journal of the American society. **1993**; 563-588

[14] Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M, Iwata T. Characteristics of slurry-coated nickel zirconia Cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells. Journal Electrochemical Soc. 137. **1990**; 3042-3047

[15] Song H, Seungho L, Hyun SH, Joosun K, Jooho M. Compositional influence of LSM-YSZ composite cathodes on improved performance and durability of solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 187. **2009**; 25-31

[16] Tietz F, Haanappel V, Mai A, Mertens J, Stöver D. Performance of LSCF cathodes in cell tests. Journal of Power Sources 156. **2006**; 20-22

[17] Flegler AJ, Burye TE, Yang Q, Nicholas JD. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study. Ceramics International 40. **2014**; 16323-16335

[18] Ohnuki M, Fujimoto K, Shigeru I. Preparation of high-density $La_{0.90}Sr_{0.10}Ga_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ (y = 0.20 and 0.30) oxide ionic conductors using HIP. Solid State Ionics 177. **2006**; 1729-1732

[19] Mizutani Y, Tamura M, Kawai M, Yamamoto O. Development of high-performance electrolyte in SOFC. Solid State Ionics 72. **1994**; 271-275

[20] Wincewicz K, Cooper J. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. Journal of Power Sources 140. **2005**; 280-296

[21] Kharton V, Marques FM, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. Solid State Ionics 174. **2005**; 135-149

[22] Fontana S. Interconnecteurs métalliques de piles à combiustible de type SOFC-résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température,Univesrité de bourgogne; **2010**

[23] Buchkremer H, Diekmann U, Dehaart LG, Kabs H, Stimming U, Stöver D. Proceedings of the 5th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), The Electrochemical Society Pennington, NJ. In **1997**; 160

[24] Baquero T, Escobar J, Frade J, Hotza D. Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes. Ceramics International 39. **2013**; 8279-8285

[25] Sanchez C, Boissière C, Grosso D, Laberty C, Nicole L. Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. Chem.Mater. 20. **2008**; 682-737

[26] Gong Y, Ji W, Zhang L, Li M, Xie B, Wang H, et al. Low temperature deposited $(Ce,Gd)O_{2-x}$ interlayer for $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ cathode based solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources 196. **2011**; 2768-2772

[27] Plonczak P, Joost M, Hjlem J, Sogaard M, Lundberg M, Hendriksen PV. A high performance ceria based interdiffusion barrier layer prepared by spin-coating. Journal of Power Sources 196. **2011**; 1156-1162

[28] Moon H, Kim S, Hyun S, Kim H. Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. International Journal of Hydrogen Energy 33. **2008**; 1758-1768

[29] Yu J, Park G, Woo S. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode. Journal of Power Sources 163(2). **2007**; 932-962

[30] Kim JH, Song RH, Song KS, Hyun SH, Shin DR, Yokokawa H. Fabrication and characteristics of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources 122. **2003**; 138-143

[31] Sammes N, Du Y, Bove R. Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack. Journal of Power Sources 145. **2005**; 428-434

[32] Suzuki T, Yamaguchi T, Fujishiro Y, Awano M. Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature. Journal of Power Sources 160. **2006**; 73-77

[33] Haanappel V, Mai A, Mertens J. Electrode activation of anode-supported SOFCs with LSM- or LSCF-type cathodes. Solid State Ionics 177. **2006**; 2033-2037

[34] Virkar A, Chen J, Tanner W, Kim JW. Role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 131. **2000**; 189-198

[35] Yang S, Chen T, Wang Y, Peng Z, Wang WG. Electrochemical Analysis of an Anode-Supported SOFC. Int. J. Electrochem. Sci 8. **2013**; 2330-2344

[36] Jiang S, Chan S. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. Journal of Materials Science 39. **2004**; 4405-4439

[37] Jiang S. Issues on development of $(La,Sr)MnO_3$ cathode for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 124. **2003**; 390-402

[38] Morel B, Roberge R, Savoie S, Napporn T., Meunier M. Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC. Applied Catalysis A:General. **2007**;181-187.

[39] Lanzini A, Guerra C, Leone P, Santarelli F, Smeacetto F, Fiorilli S, et al. Influence of the microstructure on the catalytic properties of SOFC anodes under dry reforming of methane. Materials letter 164. **2016**;312-315

[40] Brett D, Atkinson A, Brandon N, Skinner S. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. Chem Soc Rev. **2008**; 1568-1578

[41] Steele B. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. Solid State Ionics 129. **2000**; 95-110

[42] Sun C, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 171. **2007**; 247-260

[43] Tai LW, Nasrallah M, Anderson H, Sparlin D, Sehlin S. Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 1. The system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$. Solid State Ionics 76. **1995**; 259-271

[44] Koide H, Someya Y, Yoshida T, Maruyama T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. Solid State Ionics 132. **2000**; 253-260

[45] Abe H, Murata K, Fukui T, Moon WJ, Kaneko K, Naito M. Planer Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells. Thin Solid Films 496. **2006**; 49-52

[46] Konno A, Iwai H, Inuyama K, Kuroyanagi A, Saito M, Yoshida Hi, et al. Mesoscale-structure control at anode/electrolyte interface in solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources 196. **2011**; 98-109

[47] Iwai H, Kuroyanagi A, Saito M, Konno A, Yoshida H, Yamada T, et al. Power generation enhancement of solid oxide fuel cell by cathode-electrolyte interface modification in mesoscale assisted by level set-based optimization calculation. Journal of Power Sources 196. **2011**; 3485-3495

[48] Konno A, Iwai H, Saito M, Yoshida H. A corrugated mesoscale structure on electrode-electrolyte interface for enhancing cell performance in anode-supported SOFC. Journal of Power Sources 196. **2011**; 7442-7449

[49] Delloro F, Viviani M. Simulation study about the geometry of electrode-electrolyte contact in a SOFC. Journal of Electroceramics 29. **2012**; 216-224

[50] Chen K, Lü Z, Ai N, Huang X, Zhang Y, Xin X, et al. Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 160. **2006**; 436-438

[51] Kim SD, Hyun S, Moon J, Kim J-H, Song RH. Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Journal fo Power Sources 139. **2005**; 67-72

[52] Vanherle J, Ihringer R, Cavieres R, Constantin L, Bucheli O. J. Eur. Ceram Soc 21. **2001**; 1855-9

[53] Montero X, Pauporte T, Ringuede A, Vannier R, Cassir M. Properties of zirconia thin layers elaborated by high voltage anodisation in view of SOFC application. Journal of Power Sources 151. **2005**; 85-92

[54] Brevet d'invention, Stoynov Z Borissov, Vladikova D Evgenieva, Thorel A, Chesnaud A, Viviani M, Barbucci A. Pile à combustible avec cathode avec canaux. **2011**

Chapitre I – Piles à combustible de type SOFC : état de l'art et voies d'amélioration des performances

SOMMAIRE

1. Introduction 18
2. Eléments de base d'une pile de type SOFC 19
   2.1. Structure et principe de fonctionnement 19
   2.2. Composants et matériaux existants 20
      2.2.1. L'électrolyte 20
      2.2.2. L'anode 22
      2.2.3. La cathode 24
   2.3. Les différentes géométries de cellule planaire 27
      2.3.1. Electrolyte support 28
      2.3.2. Anode support 28
      2.3.3. Métal support 29
3. Approches thermodynamique et électrochimique 29
   3.1. Energie libre de Gibbs 29
   3.2. Force électromotrice et potentiel en décharge 30
   3.3. Surtension de polarisation 31
      3.3.1. Surtensions d'activation (cinétique de transfert de charges) 32
      3.3.2. Surtensions de résistances (pertes Ohmiques) 33
      3.3.3. Surtensions de concentration (transport de masse) 33
   3.4. Avantages des piles de type SOFC 34
   3.5. Problématiques des piles de type SOFC 34
4. Voies d'amélioration des performances d'une pile de type SOFC 35
   4.1. Etat actuel des recherches 35
   4.2. Objectifs des travaux de thèse 37
5. Références bibiographiques 39

1. Introduction

Au XIXème siècle, la deuxième révolution industrielle s'est opérée sur la base d'une consommation des ressources primaires d'énergie fossiles, et non renouvelables [1] et celle-ci n'a jamais cessé de s'amplifier. Ainsi, l'épuisement progressif et inéluctable de ces ressources fossiles, ceci face à une préoccupation environnementale et un besoin croissant en électricité, nécessite de repenser la politique énergétique et de diversifier les sources d'énergie, en particulier pour des secteurs fortement émetteurs de gaz à effet de serre (GES), tels que les transports, le chauffage et les industries. En regard de ces problématiques, les piles à combustible sont des technologies très prometteuses puisqu'elles produisent de l'électricité en continue avec une haute efficacité tant que leur approvisionnement en combustible et comburant est assuré ; alimentées avec de l'hydrogène, ce qui est majoritairement le cas, elles produisent de l'eau dans un cycle énergétique vertueux si l'hydrogène résulte de la mise en oeuvre d'une source d'énergie renouvelable. L'une des premières applications emblématiques opérationnelles d'une pile à combustible a été son utilisation comme source d'électricité dans les programmes spatiaux GEMINI (1965-1966) et APOLLO (1968-1972) [2,3].

La mise en évidence du principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PaC) s'est déroulée en plusieurs étapes. Le premier pas est franchi en 1806 lorsque le chimiste et physicien anglais Sir Humphry Davy constate que le dihydrogène et le dioxygène sont les seuls produits formés par l'électrolyse de l'eau [4]. Le principe de la pile à combustible n'est découvert qu'en 1839 par le scientifique suisse Christian Friedrich Schöenbein qui détecte le passage d'un courant électrique, en sens inverse de celui qui est appliqué pour réaliser l'électrolyse, lorsque le générateur est coupé. Il en déduit ainsi que la recombinaison des gaz produits par électrolyse donne naissance à un courant électrique. En 1839, Christian Friedrich Schöenbein rencontre Sir William Robert Grove, un avocat et électrochimiste amateur britannique qui a conçu une pile électrique à deux liquides. La mise en commun de leurs travaux débouche sur la découverte d'une PaC « rudimentaire » : il s'agit d'une cellule dihydrogène-dioxygène avec des électrodes en platine poreuses plongeant dans une solution d'acide sulfurique, comme électrolyte liquide, pour assurer le transport des ions H^+ de l'anode vers la cathode. En 1845, William Robert Grove génère un courant électrique sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau : c'est la première pile à combustible. Ce dispositif

électrochimique permet donc de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur via une réaction redox. A la différence des piles classiques, il peut fonctionner en continu, sans consommation des électrodes, tant que son alimentation en combustible et comburant est assurée.

Dans la grande famille des piles à combustible, la technologie SOFC est porteuse d'un considérable potentiel car elle permet de produire de l'électricité avec un rendement élevé et un faible impact sur l'environnement. Avec une très forte accélération au 20ème siècle, le développement industriel s'est fait sur la base de ressources fossiles et non renouvelables. L'épuisement de ces ressources fossiles, la lutte contre le changement climatique et la pollution nécessitent de repenser à la politique énergétique et de développer de nouvelles sources d'énergie, en particulier pour des secteurs fortement émetteurs tels que les transports ou le chauffage. Vis-à-vis de ces problématiques, les piles à combustible sont des technologies énergétiques très prometteuses qui assurent un approvisionnement énergétique suffisant tout en réduisant les émissions de CO_2.

2. Eléments de base d'une pile de type SOFC

2.1. Structure et principe de fonctionnement

La cellule élémentaire d'une pile à combustible (PaC) est constituée d'un empilement de trois composants céramiques {anode/électrolyte/cathode}. Les deux électrodes, l'anode et la cathode, sont poreuses pour assurer la circulation respectivement du dihydrogène et du dioxygène vers les sites actifs (nommés TPB pour *Triple Phase Boundary*) où se déroulent les réactions d'oxydation (équation 1) et de réduction (équation 2). En mode PaC, l'anode est la borne négative tandis que la cathode est chargée positivement. Les deux demi-réactions indiquent que, pour être opérationnelles, ces deux électrodes doivent également être conductrices mixtes, anionique et électronique, pour acheminer les espèces chargées, ions O^{2-} et électrons, vers les TPB. L'électrolyte, composant séparant les deux compartiments d'électrode, est purement conducteur par ions O^{2-} (isolant électronique). Par ailleurs, il doit être dense pour assurer l'imperméabilité aux flux de gaz circulant de part et d'autre.

A l'anode : $$H_{2(g)} + O^{2-} \rightarrow H_2O_{(l)} + 2e^- \quad (1)$$

$$\text{A la cathode :} \quad 1/2O_{2(g)} + 2e^- \rightarrow O^{2-} \qquad (2)$$

A la cathode, les molécules de dioxygène sont réduites en ions O^{2-}. Ces espèces chargées circulent à travers l'électrolyte et rejoignent l'anode où ils réagissent avec le dihydrogène pour former de l'eau et libérer des électrons. Ces derniers sont alors acheminés vers la cathode par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. L'énergie électrique est donc produite à partir d'une réaction indirecte entre un combustible (le dihydrogène) et un comburant (le dioxygène) (équation 3) ; cette réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui permet de maintenir la température de fonctionnement de la cellule élémentaire. La figure I-1 illustre le principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire de type SOFC.

$$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad (3)$$

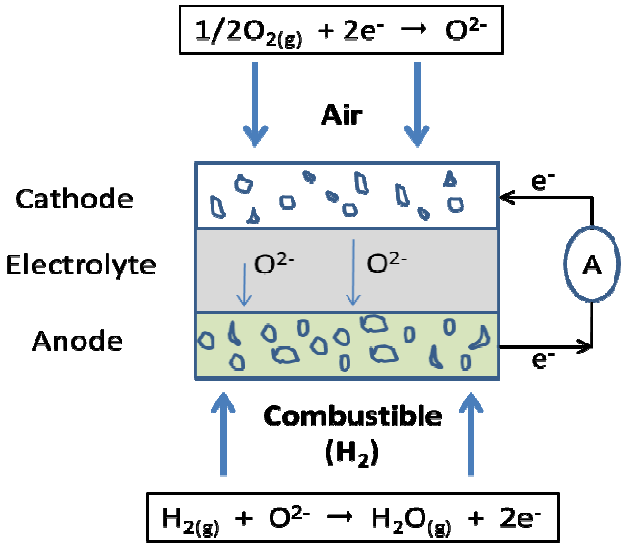


Figure I-1. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type SOFC.

2.2. Composants et matériaux existants

2.2.1. L'électrolyte

L'électrolyte est une membrane céramique dense qui sépare la cathode et l'anode. Il assure le transfert des ions oxydes (O^{2-}) d'une électrode à l'autre, et bloque le passage des électrons [5] afin d'éviter un court-circuit. Pour assurer l'imperméabilité au flux de dioxygène et de

dihydrogène circulant de part et d'autre, une densité relative au moins égale à 95% est requise pour le matériau d'électrolyte [6]. A ce niveau de densité, la porosité résiduelle est fermée, et n'affecte donc pas l'imperméabilité de l'électrolyte. Pour garantir un fonctionnement optimal de la pile à combustible SOFC, l'électrolyte doit afficher une conductivité ionique (σ_i) supérieure ou égale à 0,01 $S.cm^{-1}$ à 700°C et un nombre de transport électronique (t_{e-}) proche de 0 [7]. Dans la mesure où l'électrolyte assure la séparation physique entre le dioxygène et le dihydrogène circulant de part et d'autre de la cellule, il doit présenter une stabilité chimique dans une large gamme de pressions partielles de dioxygène (10^{-20} atm < P_{O2} < 0,2 atm). Le matériau d'électrolyte doit également être chimiquement et mécaniquement compatible avec les matériaux d'électrode adjacents dans les conditions de fonctionnement, et évidemment dans les conditions de mise en forme et de frittage.

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, notée YSZ (pour Yttria Stabilized Zirconia), est le matériau d'électrolyte le plus étudié et actuellement le plus utilisé dans les technologies de type SOFC. La zircone pure, de formulation chimique ZrO_2, cristallise dans une maille monoclinique à température ambiante. La zircone subit une transition de phase de type martensitique monoclinique → quadratique à 1170°C, et devient cubique, de structure fluorine, à partir de 2370°C [8]. Associées à une augmentation de la concentration en lacunes thermiques par l'effet de la température, ces deux transitions de phase s'accompagnent d'une forte augmentation de la conductibilité ionique se traduisant par une rupture de pente des droites d'Arrhénius. En raison de sa haute température de stabilité, et donc d'une forte concentration en lacunes d'oxygène, la structure cubique offre ainsi les meilleures propriétés en termes de conduction ionique. Il n'est cependant évidemment pas possible d'utiliser la zircone comme électrolyte à cette température extrême, et l'on peut stabiliser la phase cubique à plus basse température, en profitant de plus d'un mécanisme additionnel très efficace de création de lacunes extrinsèques, en substituant le zirconium par un élément aliovalent tel que l'yttrium. Le déficit en charges positives est alors contrebalancé par la création de lacunes d'oxygène (équation 4).

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^X \qquad (4)$$

Dans le système Y_2O_3-ZrO_2, la conductivité la plus élevée a été mesurée pour le matériau contenant 8% en mole de Y_2O_3 ($\sigma = 3\times10^{-1}$ S cm^{-1} à 900°C pour le composé $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$),

et diminue rapidement lorsqu'on diminue le taux de substituant ($\sigma = 4\times10^{-2}$ S.cm^{-1} à 900°C pour 3% en mole de Y_2O_3). Pour des concentrations plus élevées en Y_2O_3, la conductivité ionique diminue car les lacunes extrinsèques, trop nombreuses et donc de plus en plus proches, commencent à interagir électrostatiquement, ce qui affecte leur mobilité, et donc la conduction ionique du matériau. Cependant, pour que la zircone yttriée soit opérationnelle, une température de fonctionnement significativement élevée est requise ; ceci n'est évidemment pas en adéquation avec une stratégie visant à augmenter la durabilité et réduire les coûts de fabrication des dispositifs, tout en maintenant leur niveau de performances. Plusieurs types de matériaux d'électrolyte ont été étudiés et proposés en vue d'une utilisation à plus basse température, tels que : la zircone stabilisée au scandium ($Zr_{1-x}ScxO_{2-\delta}$ ScSZ) ou au calcium ($Zr_{1-x}CaxO_{2-\delta}$, CSZ), la cérine substituée au samarium ($(CeO_2)_{1-x}(SmO_{2-\delta})_x$, SDC), au gadolinium ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, CGO) ou à l'yttrium ($Ce_{1-x}YxO_{2-\delta}$, CYO), les oxydes de bismuth substitués (dérivés de $Bi_4V_2O_{11}$), les oxy-apatite ($La_{9.33}Si_6O_{26}$), les gallates de lanthane doublement substitués au strontium et au magnésium ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-}\delta$, LSGM), les indates de baryum ($BaIn_{1-x}Ti_xO_{2.5-\delta}$, BIN). Des travaux ont démontré que les phases dérivées de LSGM affichaient les meilleurs niveaux de conductivité ionique, par exemple 0,08 S cm^{-1} à 700 °C pour $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ [9]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le matériau YSZ a été choisi car, parmi tous ces composés, il présente la plus grande stabilité dans une large gamme de pressions partielles de dioxygène, ainsi qu'un comportement au frittage bien maîtrisé.

2.2.2. L'anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du combustible. Elle est constituée d'un composite CERamique-METal poreux, plus communément appelée CERMET, mélange du matériau d'électrolyte (dans notre cas YSZ), assurant le transport des ions O^{2-}, et d'un conducteur électronique. Parmi les métaux de transition (Ni, Co, Fe, Pt, Mn, Ru) [10,11] potentiellement utilisables pour assurer le transport des électrons, le nickel est sélectionné en raison de son excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de la dissociation de la molécule de dihydrogène et de son faible coût [12,13]. Par ailleurs, aucune céramique conductrice mixte, ionique et électronique, n'a pu démontrer de telles potentialités jusqu'à présent. La proportion (en %) en nickel introduite dans l'anode doit satisfaire à un meilleur compromis entre une bonne conductibilité électronique ($\sigma > 100$ S cm^{-1}), associée à un réseau métallique percolant (une teneur supérieure à 30% en volume dans l'hypothèse de particules sphériques

[14]), et une excellente compatibilité thermomécanique avec le matériau d'électrolyte, possible si les coefficients d'expansion thermique ($CET_{YSZ} = 10,3\times10^{-6}$ K^{-1} vs. $CET_{Ni} = 13,4\times10^{-6}$ K^{-1}) de deux membranes en contact sont en bon accord. Selon K. Wincewizc, une proportion en nickel de l'ordre de 40 à 60% en volume garantit une conductivité électrique optimale [15].

L'anode doit être poreuse pour assurer le transport du dihydrogène dans tout le volume poreux du composant jusqu'aux TPBs, et d'évacuer l'eau formée depuis ces derniers jusqu'à l'extérieur de la cellule. Cette considération implique la nécessité de développer deux types de porosité, l'une constituée de petits pores (< 5 µm), pour augmenter la densité de TPB, et l'autre de pores plus développés (> 5 µm), pour l'évacuation de l'eau. Un taux de porosité de 30 à 40% en volume est généralement requis pour acheminer les gaz vers les sites réactionnels. A savoir que le seuil de percolation est fortement influencé par la morphologie des pores et des grains de chaque composant constitutif. Le comportement électrique Cermets Ni / YSZ est, par conséquent, fortement dépendant de ces facteurs [16-18].

Lors du premier démarrage de la pile, l'anode est mise en service par réduction in-situ du NiO en Ni ; la diminution de volume afférente correspond à une augmentation de la porosité de l'ordre de 17 à 20% volumique [19]. Cette porosité additionnelle, nécessairement connexe aux particules de nickel, participe à l'augmentation des TPB actifs. L'anode doit être versatile quant à la nature du combustible utilisée, et être tolérante au soufre. Par ailleurs, le composite YSZ-Ni présente une faible stabilité redox (oxydation de Ni en NiO au cours des cycles thermiques), et est sujet, dans certaines conditions de température, à un empoisonnement au soufre. La durabilité limitée de cette anode composite est à l'origine d'une altération de la microstructure du cermet d'anode (croissance des grains, coalescence et rupture du réseau métallique percolant) après un fonctionnement prolongé à haute température [19]. Ces deux points ont pour conséquence la dégradation des performances électriques de l'anode au cours des cycles redox, exacerbée à haute température [20]. Ces problèmes, entre autres, justifient l'orientation des recherches actuelles vers une réduction de la température de fonctionnement des SOFCs, pour une durée de vie améliorée.

L'efficacité électrochimique d'une anode dépend de plusieurs facteurs : la densité de segments triples (en anglais, Triple Phase Boundary : TPB), point de rencontre des deux phases solides et de la porosité, la surface spécifique développée par la phase métallique et la tortuosité de la porosité pour la diffusion du dihydrogène vers les sites réactionnels. Les TPB sont dits actifs

quand ils sont connectés à la porosité ouverte et à un chemin de percolation électronique et un chemin de percolation ionique allant respectivement au circuit électrique extérieur et à l'électrolyte. Des études ont montré que la longueur des segments triples actifs (généralement exprimée en µm μm^{-3}) était directement liée à la performance électrochimique de l'électrode [21]. Pour pouvoir déterminer la performance d'une pile, il existe des facteurs étudiés par modélisation électrochimique, comme la tortuosité, et d'autres qui sont maîtrisables lors de la fabrication, comme par exemple la composition du cermet, la taille et la distribution des particules etc. Ces derniers sont normalement ajustés afin de procurer à la pile une large densité de TPB et une faible tortuosité.

La densité des segments triples actifs dans une anode constituée d'un cermet à base de Ni et YSZ dépend du rapport de tailles entre les différentes particules de celle-ci [22]. Les résultats de ces différentes recherches conduisent à des conclusions assez différentes. Une étude de C. Lee *et al.* a montré que les meilleures performances électrochimiques sont obtenues lorsque les particules de Ni et de YSZ ont sensiblement la même taille [23]. A l'inverse, F.P Van Berkel *et al.* proposent une anode contenant des particules de nickel plus petites que celles de YSZ (un rapport de taille égal à 10) [24]. En revanche, des modélisations électrochimiques ont démontré qu'un maximum de segments triples était atteint pour une proportion équivolumique de Ni et de YSZ et des tailles de particules équivalentes [25]. D'autres études suggèrent que la longueur des segments triples peut être avantageusement augmentée en diminuant la taille des particules ; la littérature rapporte que la densité de TPB décroît avec l'augmentation du diamètre (D) des particules selon une loi en $\frac{1}{D^{1/2}}$.

2.2.3. La cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène. Le matériau de cathode doit présenter une bonne stabilité chimique sous atmosphère oxydante et une activité électro-catalytique élevée vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. La cathode doit afficher une bonne conductivité électrique (> 100 S cm^{-1}) et doit renfermer une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs. Elle doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile, c'est-à-dire l'électrolyte et le matériau d'interconnexion.

Les matériaux de cathode qui ont fait l'objet du plus grand nombre de recherches sont les oxydes adoptant une structure pérovskite ; leur formulation chimique générale est ABO_3, avec A une terre rare (La, Gd, Pr) et B un métal de transition (Mn, Co, Fe, Ni) [26]. Ainsi, les oxydes de formulation $LaMO_3$ (M = Mn, Co, Fe), substitués au strontium, constituent les matériaux de cathode les plus utilisés actuellement : $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM, x est généralement compris entre 0,20 et 0,40). Sa conductibilité, majoritairement électronique, est de l'ordre de 130 S cm^{-1} à 1000°C [27,28]. Les performances d'une SOFC dépendent largement des microstructures poreuses des électrodes, et donc de la fraction volumique et de la morphologie de la porosité et de la phase solide [29]. Ainsi, les études actuelles se focalisent plutôt sur les matériaux d'électrodes en vue d'assurer une densité volumétrique élevée de TPB, d'où la notion de cathode composite qui montre une amélioration nette des performances de la pile, et où les matériaux actuellement les plus utilisés sont le LSM-YSZ ou LSCF.

La phase LSM est généralement associée à YSZ sous la forme d'un composite ; c'est YSZ qui apporte la contribution ionique à la conductivité totale. YSZ est la céramique structurante et LSM est dispersée par imprégnation sur la surface de la porosité. Une nanostructuration de LSM permet d'augmenter la densité de points triples dans tout le volume de la cathode [30,31].

Les propriétés mécaniques du composite LSM-YSZ sont proches de celles de YSZ avec un coefficient d'expansion thermique (CET) de l'ordre de $10\text{-}12\times10^{-6}$ K^{-1} dans la gamme de température 25-1100°C [27,32]. Cependant, ce matériau composite nécessite une température de fonctionnement élevée, pour dissocier de façon efficace l'oxygène. Il devient alors très vite le composant limitant de la cellule lors d'un fonctionnement aux températures intermédiaires (600-700°C) [15]. Le matériau LSM présente une faible activité catalytique, et est susceptible de réagir avec YSZ pour donner des phases pyrochlores isolantes et néfastes aux performances de la pile telles que $SrZrO_3$ et $La_2Zr_2O_7$. Une couche protectrice de cérine substituée est généralement insérée entre LSM et YSZ pour éviter cette réactivité et le maintien des performances à des températures comprises entre 500 et 700°C. Des matériaux à structure pérovskite plus performants ont été développés, afin de répondre à la nécessité d'abaisser la température de fonctionnement. Il s'agit de matériaux à conductivité mixte, ionique et électronique, plus communément appelés MIEC (en anglais « Mixte Ionic and Electron Conduction »). La réaction de dissociation de l'oxygène peut ainsi se dérouler à la surface des

pores dans tout le volume du matériau d'électrode et non plus uniquement sur les segments monodimensionnels de contact triple (TPB) LSM/YSZ/porosité.

Parmi ces matériaux on trouve LSC ($(La,Sr)CoO_3$) et LSCF ($(La,Sr)(Co,Fe)O_3$). Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la dissociation de l'oxygène à température intermédiaire (500-700°C) ; néanmoins, l'écart entre les coefficients d'expansion thermique de LSC et LSCF et celui du matériau d'électrolyte adjacent rend difficile leur intégration en tant que matériau de cathode (α_{YSZ} = 10,5×10^{-6} K^{-1}, α_{LSC} = 20,0×10^{-6} K^{-1} et α_{LSCF} = 15,0×10^{-6} K^{-1}). Par ailleurs, ces deux matériaux réagissent avec la zircone pour former, elles aussi, une phase résistive pyrochlore de formulation chimique $La_2Zr_2O_7$ [33-35]. En revanche, compte-tenu du bon accord entre les coefficients d'expansion thermique de la cerine substituée gadolinium (α_{CGO} = 13×10^{-6} K^{-1}) et LSCF [36], ce couple de matériaux a été proposé pour la réalisation du couple électrolyte/cathode. Le binôme CGO-LSCF a aussi été étudié pour la formulation d'une cathode composite ; une pile à combustible s'appuyant sur cette cathode et intégrant un électrolyte CGO et un cermet Ni-YSZ comme matériau d'anode a montré d'excellentes performances électrochimiques dans une large gamme de températures, entre 550 et 800°C [37]. Récemment, H.J. Ko *et al.* [38] ont mis au point une pile de type SOFC à anode-support (Ni-YSZ/GDC/LSCF-YSZ) présentant un maximum de densité de puissance de 1,24 W cm^{-2} ainsi qu'une durabilité significative (plus de 570 heures d'opération sous une charge de 1 A cm^{-2}) à 800°C.

La dernière famille de matériaux, les nickelates, de formulation générale $Ln_2MO_{4\pm\delta}$ (M = Co, Fe, Mn, Ni) présente de meilleures performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène que celles des pérovskites classiquement utilisées [39,40]. D'autres matériaux, tels que $Sm_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$ (SSC) [41] ($\sigma_{600°C}$ ~ 1000 S cm^{-1} pour x = 0,5 [42]), $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (BSCF) [43] ($\sigma_{600°C}$ ~ 30 S cm^{-1} [44] pour x = 0,5 et y = 0,8) présentent de bonnes propriétés mais, contenant du strontium et/ou du lanthane, ils conduisent aux mêmes problèmes que ceux rencontrés pour LSM.

Les technologies SOFC ont été développées afin de répondre à des besoins en termes de puissance électrique fournie pour des applications stationnaires. Depuis les années 1960, différentes géométries de pile SOFC dérivant des concepts tubulaire et planaire ont été développées, chacune présentant certains avantages et inconvénients qui sont issus du meilleur

compromis entre un faible coût de fabrication, la possibilité de réaliser des cellules élémentaires de tailles variables, une faible surtension d'activation, et la résolution des problèmes d'étanchéité au niveau des compartiments d'électrode.

2.3. Les différentes générations de cellule planaire

Elle présente une structure plus compacte, qui induit des chemins ohmiques plus courts, et donc une densité de puissance plus élevée. Ainsi, les cellules élémentaires peuvent être empilées les unes sur les autres pour former un module, ou « stack », dont la tension de sortie est directement fonction du nombre de cellules élémentaires assemblées ainsi en série. L'étanchéité de cette configuration , qui constitue l'un des points faibles de la technologie, est d'autant plus délicate à assurer que l'empilement est important ; les dispositifs SOFC deviennent très vite encombrants, leur montage en module élémentaire est limité et la miniaturisation est donc difficilement concevable. Tous ces défis ont donné lieu à la configuration monochambre où l'anode et la cathode présentent une activité sélective pour respectivement l'oxydation du combustible et la réduction du comburant, et sont toutes deux exposée au mélange combustible/comburant dans la même chambre (figure I-2). Cette configuration ne nécessite donc pas de scellement, et l'épaisseur de l'électrolyte n'apporte pas de contribution négative dans le cas où l'anode et la cathode sont co-planaires.

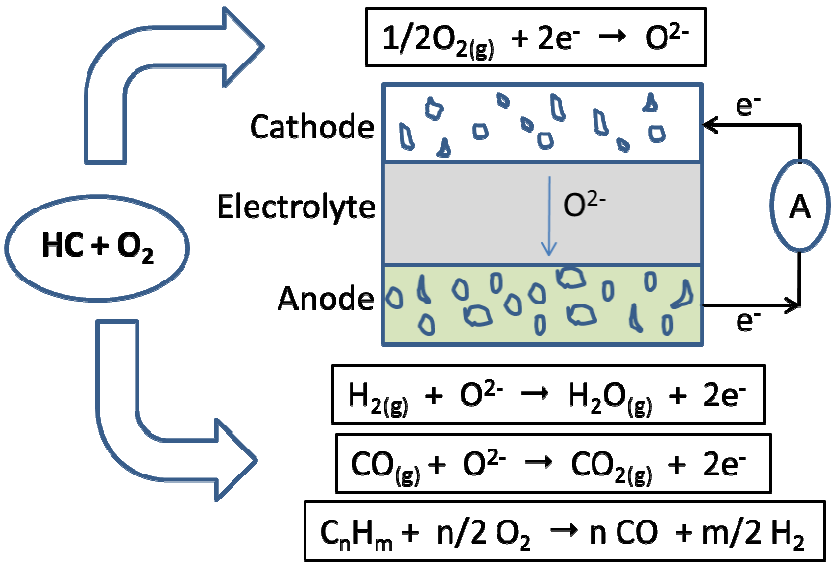


Figure I-2. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile monochambre.

Différentes générations de cellules monochambres planaires, avec électrodes sur la même face de l'électrolyte, ou sur faces opposées, ont été développées, chacune présentant des avantages et inconvénients. De la même manière, différentes configurations planaires de piles à deux chambres ont été développées, selon le compartiment jouant le rôle de support mécanique. La géométrie « idéale » répondra au meilleur compromis entre une bonne tenue mécanique (robustesse, compatibilité entre composants), d'excellentes performances électrochimiques (puissance, cycle redox) et une bonne flexibilité en regard des combustibles utilisés. L'optimisation de l'une de ces caractéristiques se fait généralement au détriment d'une autre.

2.3.1. Electrolyte support

Pour ce type de géométrie, l'électrolyte est épais (d'environ 300 µm d'épaisseur) et utilisé comme support mécanique de la pile (figure I-3). Les électrodes, dont les épaisseurs sont de l'ordre de 20-50 µm, sont déposées de part et d'autre d'un électrolyte cru ou déjà fritté. En revanche, l'épaisseur de l'électrolyte augmente considérablement la résistance interne de la cellule, ce qui impose des températures de fonctionnement élevées, entre 850 et 1000°C pour minimiser les surtensions ohmiques.

Figure I-3. Configuration électrolyte-support.

2.3.2. Anode support

La deuxième génération de cellule utilise l'anode comme support mécanique pour accueillir les couches successives (figure I-4). L'anode, assurant la tenue mécanique, présente une épaisseur de l'ordre de 250 à 500 µm. Cette configuration permet de déposer un électrolyte mince (de 100 nm à 2 µm) et dense, permettant de diminuer la résistance interne de la pile, et donc la température de fonctionnement tout en gardant un niveau de performance électrochimique élevé. Cependant, la diffusion limitée des gaz due à l'épaisseur de l'anode, ainsi que la possibilité de ré-oxydation, constituent les points faibles de cette géométrie.

Figure I-4. Configuration anode-support.

2.3.3. Métal support

La génération de cellules planaires la plus récente est la configuration métal support (figure I-5). Il s'agit d'un métal poreux peu coûteux qui fait office de support mécanique et de diffuseur de gaz pour la cellule. Cette configuration présente des coûts de production peu onéreux, une grande robustesse ainsi qu'une résistance aux chocs, aux cycles thermiques et redox [45]. Dans cette configuration, l'avantage réside dans l'utilisation de composants en couches fines (une dizaine de microns) qui permettra d'améliorer les performances électrochimiques et de réduire la température de fonctionnement.

Figure I-5. Configuration métal-support.

3. Approches thermodynamique et électrochimique

Après un aperçu des différents matériaux constituant une pile à combustible de type SOFC, cette section est dédiée à la description des processus thermodynamiques qui régissent son fonctionnement.

3.1. Energie libre de Gibbs

La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG d'une réaction chimique se déroulant entre des produits et des réactifs est exprimée par l'équation 5.

$$\Delta G = G(\text{produits}) - G(\text{réactifs}) \quad (5)$$

Elle est liée à l'enthalpie H et au terme de création d'entropie T×S selon la deuxième loi de la thermodynamique (équation 6).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{6}$$

Comme tous les composants sont à l'état gazeux, la variation de l'énergie libre de Gibbs est fonction de la température et de la pression (équation 7).

$$\Delta G = \Delta G_o(T) - R \times T \times \ln\left(\frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \tag{7}$$

Où ΔG_o est la variation de l'énergie libre de Gibbs dans les conditions normales de température (25°C) et de pression (1 bar). Une mole de dihydrogène libère deux moles d'électrons, soit une charge électrique véhiculée égale à $-2q \times N_a = -2 \times F$; N_a (= $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}) est la constante d'Avogadro et q (= $1{,}6 \times 10^{-19}$ C) est la charge élémentaire d'un électron et F (= 96435 C mol^{-1}) est la constante de Faraday. Le travail fourni (équation 8) par le dispositif électrochimique est donc le produit de la charge électrique transportée par la tension en circuit ouvert (E_o) dans le cas d'une réaction réversible.

$$\Delta G = - n \times F \times E_o < 0 \tag{8}$$

Avec n le nombre d'électrons échangés dans les deux demi-réactions électrochimiques, E_o la force électromotrice de la cellule correspondant à la différence de potentiel entre les deux électrodes en circuit ouvert (i = 0).

3.2. Force électromotrice et potentiel en décharge

En circuit ouvert, l'équilibre se caractérise par la relation $\Delta G = 0$, ce qui conduit à l'expression de la tension de la pile à courant nul (i = 0), connue sous le nom d'équation de Nernst. La tension « thermodynamique » réversible ($E_{i=0}$) s'écrit alors :

$$E_{i=0} = \frac{\Delta G}{n \times F} = E^o + \frac{R \times T}{2F} \times \ln\left(\frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) = \text{fém} \tag{9}$$

Avec $$E^o = -\frac{\Delta G^o_{H_2O}}{2F} \quad (10)$$

Où E^o est la force électromotrice standard de la cellule, R (= 8,3145 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) est la constante des gaz parfaits, T (°C) la température de fonctionnement, n = 2 dans le cas de l'hydrogène, P_{H_2} et P_{H_2O} sont respectivement les pressions partielles de dihydrogène et de vapeur d'eau à l'anode et P_{O_2} la pression partielle de dioxygène dans le compartiment cathodique. Idéalement, le potentiel en circuit ouvert à l'équilibre d'une pile à combustible est égal au potentiel de Nernst (E_i = 0), qui dépend des conditions de température et de pression, et indirectement de la nature du combustible et du comburant utilisés. Selon la température et la pression partielle des gaz, le potentiel de la cellule en circuit ouvert peut atteindre une valeur comprise entre 1,00 et 1,23 V.

3.3. Surtensions de polarisation

En fonctionnement, c'est-à-dire lorsqu'un courant traverse la cellule, le potentiel aux bornes de la pile est abaissé en raison de l'existence de phénomènes « énergivores », appelés surtensions de polarisation, qui apparaissent dans des domaines de densité de courant distincts illustrés sur la courbe i/v (figure I-6).

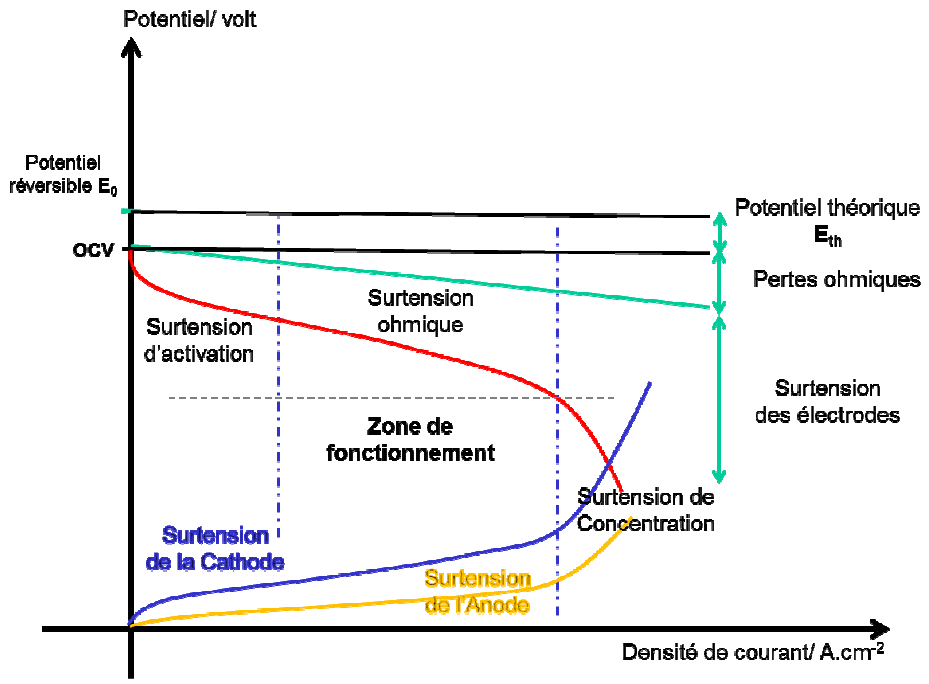


Figure I-6. Les différentes surtensions de polarisation intervenant lors du fonctionnement d'une pile à combustible [46].

La zone de fonctionnement de la pile est située entre les surtensions à faible et à forte densité de courant. Ces surtensions de polarisation se présentent sous trois formes :

- la surtension d'activation (η_{act}),
- la surtension de résistance (η_{ohm}),
- la surtension de concentration (η_{conc}).

Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel « idéal » à l'équilibre $E_{i=0}$, une chute de la tension qui s'écrit sous la forme de :

$$V = E_{i=0} - \text{pertes} = E_{i=0} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \qquad (11)$$

3.3.1. Surtensions d'activation (cinétique de transfert de charges)

Pour qu'une réaction électrochimique se déroule, les réactifs doivent franchir une barrière d'énergie appelée énergie d'activation, notée E_a. La polarisation d'activation peut être vue comme le potentiel supplémentaire nécessaire pour réduire la barrière d'énergie à une valeur

telle que la réaction d'électrode se passe à la vitesse souhaitée. La polarisation d'activation est un phénomène dépendant de la densité de courant par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_o \times \left[\exp\left(\alpha \times \frac{n \times F}{R \times T} \times \eta_{act} \right) - \exp\left(-(1-\alpha) \times \frac{n \times F}{R \times T} \times \eta_{act} \right) \right] \quad (12)$$

où α est le coefficient de transfert électronique, i^o la densité de courant d'échange à courant nul (A m^{-2}) et i la densité de courant traversant la pile (A m^{-2}). Expérimentalement, la détermination de la densité de courant d'échange est réalisée en extrapolant la courbe ln i = f(η) à $\eta_{act} = 0$. Pour de grandes valeurs de $I\eta_{act}I > 100$ mV (η_{act} positive ou négative), ou, en d'autres termes, à faible densité de courant, les réactions électrochimiques sont réversibles ; le deuxième terme de l'équation (12) devient négligeable, ce qui conduit à l'équation (13). Ainsi, la polarisation d'activation peut s'écrire :

$$\eta_{act} = \frac{R \times T}{\alpha \times n \times F} \times \ln \frac{i}{i^o} \quad (13)$$

Cette polarisation est dominante à faible densité de courant et est principalement liée aux cinétiques des réactions électrochimiques (à l'anode $(\eta_{act})_a$ et à la cathode $(\eta_{act})_c$), à l'activité catalytique des électrodes et au transfert de charges au niveau des points triples. La cinétique de la réaction d'oxydation du dihydrogène à l'anode est plus élevée que celle relative à la réduction du dioxygène dans le compartiment opposé, ce qui implique que les surtensions d'activation sont majoritairement liées aux transferts de charges se déroulant au sein de la cathode. Cette relation est applicable pour des réactions se déroulant dans les deux sens (en modes pile et électrolyseur). Dans le cas d'un fonctionnement en mode pile, il s'agira d'imposer un gradient de potentiel chimique alors que dans le cas d'un électrolyseur, un gradient de potentiel s'impose (dans les deux cas le système est « forcé »). L'équation peut être approchée par l'équation empirique de Tafel selon :

$$\eta_{act} = a \pm b \times \ln(i) \quad (14)$$

Les deux constantes a et b dépendent de la nature du matériau d'électrode, du type de réaction se déroulant à l'électrode et de la température. La constante b est la pente de la droite représentant graphiquement l'équation de Tafel.

3.3.2. Surtensions de résistance (pertes ohmiques)

Cette surtension est exprimée par la loi d'Ohm :

$$\eta_{Ohm} = i \times R_{\Omega} \tag{15}$$

où i est la densité de courant en A m^{-2}, R_{Ω} est la résistance spécifique en Ω m^{-2}. La surtension ohmique est causée par la résistance rencontrée lors du transport des ions à travers l'électrolyte, mais aussi des électrons à travers les électrodes. Elle provient également des résistances de contact entre les différents matériaux constituant la pile.

3.3.3. Surtensions de concentration (transport de masse)

Lorsque l'électrode est dans l'incapacité de maintenir la concentration initiale en réactifs, il apparaît un gradient de concentration au sein de son volume. La polarisation de concentration devient importante lorsque la demi-réaction électrochimique se déroulant à l'électrode est limitée par le phénomène de transport de masse des espèces chimiques, c'est à dire quand l'arrivée des réactifs et/ou le départ des produits par diffusion vers ou en provenance de l'électrode est lent. Ces surtensions de concentration s'expriment par l'équation suivante :

$$\eta_{conc} = \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln\left(1 - \frac{i}{i_{xs}}\right) \tag{16}$$

En conclusion sur les surtensions, pour les piles à combustible utilisant le couple dioxygène/dihydrogène, la réaction de réduction à la cathode est limitante tandis que l'électro-oxydation du dihydrogène à l'anode est une réaction rapide. Ainsi les pertes sont majoritairement liées aux surtensions d'activation du côté cathodique.

3.4. Avantages des piles de type SOFC

En raison de leur haute température de fonctionnement, les piles à combustible de type SOFC sont les plus prometteuses, comparées à leurs homologues opérant à plus basse température, car elles affichent un rendement global plus élevé (jusqu'à 70% en cogénération, rendement système inclus) [47] et sont moins sensibles aux impuretés présentes dans les gaz. Par ailleurs, ces dispositifs présentent de nombreux autres avantages, parmi lesquels :

- l'utilisation de céramiques qui limite les problèmes de corrosion,
- la faible émission de polluants, par exemple le CO_2 issu du reformage progressif du gaz naturel, utilisé comme combustible, pour produire du dihydrogène),
- la température de fonctionnement qui améliore les cinétiques des réactions électrochimiques et autorise le reformage interne (si T > 750°C) lorsque des hydrocarbures sont utilisées comme combustible.

3.5. Problématiques des piles de type SOFC

Cependant, les piles à combustible de type SOFC présentent plusieurs inconvénients :

- les interconnecteurs, composants sensibles du module élémentaire, sont situés dans des points chauds,
- le différentiel de dilatation thermique entre les matériaux en contact risque d'endommager la structure au cours des cycles chauffage/refroidissement,
- les coûts de production et de maintenance restent assez élevés,
- la durée de vie qui n'est que de quelques milliers d'heures actuellement (pour la viabilité économique, les piles doivent atteindre une durée de vie supérieure à 40 000 heures).

4. Voies d'amélioration des performances d'une pile de type SOFC

Ces températures élevées sont contraignantes pour les matériaux constitutifs de la cellule. Elles influent notamment sur :

- la stabilité mécanique, en raison des écarts entre les coefficients d'expansion thermique des matériaux en contact,

- la stabilité des matériaux sous atmosphères oxydantes et réductrices,
- la réactivité entre les différents matériaux, donnant lieu à la formation éventuelle de phases isolantes aux interfaces électrode/électrolyte,
- le coût des matériaux d'usage, plus spécifiquement les inter-connecteurs qui sont onéreux.

Par conséquent, la mise sur le marché des piles à combustible à oxydes solides est fortement retardée [48]. Pour pallier ces limitations, les recherches s'orientent vers une réduction de la température de fonctionnement (aux alentours de 600-750°C). Ceci permettrait d'élargir la gamme de choix des matériaux utilisables comme interconnecteurs, et de prolonger leur durée de vie.

4.1. Etat actuel des recherches

Un abaissement de la température de fonctionnement d'une pile de type SOFC entraîne une diminution des propriétés électrochimiques des différents constituants de la pile. L'électrolyte se trouve être le composant le plus affecté par cette diminution de température en raison de la perte de mobilité des ions et des lacunes qui affecte fortement la conduction ionique. Etant activées thermiquement, les cinétiques des réactions se déroulant aux électrodes diminuent notablement, d'où une augmentation des surtensions correspondantes. Afin de compenser ces effets, il s'agit donc d'optimiser la géométrie et la microstructure des composants pour minimiser ces trois termes : R_{el}, η_a, $|\eta_c|$, ce qui revient à décaler la courbe de polarisation globale vers le haut et vers les plus fortes densités de courant.

Par conséquent, les études d'optimisation des performances d'une pile de type SOFC se focalisent sur les points suivants :

- à faible densité de courant, grâce à l'amélioration des propriétés électrocatalytiques des électrodes, et ce en jouant sur la microstructure (taille de grains, distribution et morphologie des pores, tortuosité, etc.) pour augmenter la densité de segments triples,

- sur l'étendue de la zone d'échanges la plus active (qui se situe à proximité de l'interface électrode/électrolyte) pour améliorer les cinétiques réactionnelles [49,50], ceci par

l'architecturation de l'interface électrode/électrolyte en déployant une géométrie appropriée (carrée, ellipsoïdique, pyramidale) le long de l'interface,

- dans la zone des pertes ohmiques, par la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, et donc de sa résistance électrique, grâce au dépôt d'une couche « semi-épaisse » par une technique appropriée. Une épaisseur de 10 à 15 µm conduit à des chutes ohmiques raisonnables pour une température de fonctionnement de l'ordre de 700°C [51,52]. Cependant, cette réduction d'épaisseur s'accompagne de verrous technologiques tels que l'étanchéité de l'électrolyte et la maîtrise des techniques d'élaboration,

- dans la zone de haute densité de courant, par l'intermédiaire de l'optimisation des différents paramètres microstructuraux des électrodes (forme, distribution en taille et tortuosité de la porosité), affectant essentiellement les surtensions de concentration [53-56]. L'optimisation de la microstructure des électrodes fait appel à des besoins antagonistes : des petites tailles de grains et de pores, pour une forte densité de TPB (propriétés électrocatalytiques), et de grands pores pour la circulation des gaz.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'optimisation de la microstructure de l'anode, afin de diminuer les surtensions d'activation et de concentration correspondantes, ainsi qu'à l'architecturation de l'interface anode/électrolyte afin de diminuer les surtensions d'activation et de résistance.

4.2. Objectifs des travaux de thèse

Ce travail a été financé par l'Ecole des Mines de Paris (Mines Paris-Tech), et fait intervenir des partenaires universitaires et industriels tels que : l'équipe Interfaces, Electrochimie, Energie (I2E) de l'Institut de Recherche (IRCP) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie ParisTech), spécialisé dans le dépôt atomique de couches ultra-minces (ALD pour Atomic Layer Deposition), et la société Fiaxell (SARL, Lausanne-Suisse) comme fournisseur de bancs de tests électrochimiques. Ce travail de thèse a pour objectif d'améliorer les performances électrochimiques d'une pile à combustible de type SOFC « standard » à anode support pour un fonctionnement à températures intermédiaires (600-750°C). Pour ce faire, trois approches ont été menées en parallèle, à savoir :

- l'optimisation de la composition chimique et de la microstructure, afin d'augmenter la densité de TPB et minimiser la surtension d'activation $(\eta_{act})_a$ prépondérante à faible densité de courant,

- l'intégration et l'optimisation d'architectures aux interfaces électrode/électrolyte (contrôle géométrique mésoscopique) afin de minimiser les surtensions de résistance ($(\eta_{res})_a$ et $(\eta_{res})_c$) et d'activation ($(\eta_{act})_a$ et $(\eta_{act})_c$) de l'anode et de la cathode,

- la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte YSZ pour limiter les chutes Ohmique et ainsi abaisser la surtension de résistance ($(\eta_{res})_e$) ; des épaisseurs inférieures à 100 nm sont visées et accessibles grâce à l'ALD. L'utilisation d'un matériau de l'état de l'art permettra d'établir des comparaisons avec les données de la littérature.

Le couplage de ces trois démarches devrait permettre d'augmenter sensiblement les performances électrochimiques d'une pile de type SOFC, pour un fonctionnement à plus basse température. Les mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance complexe (chapitre IV) permettront d'étayer le cycle d'optimisation architectural et microstructural (chapitres II et IV) en s'appuyant sur les résultats issus de la modélisation numérique (chapitre III). Il s'agira également de profiter de cette étude pour approfondir le champ de connaissance et ainsi relier les caractéristiques géométriques des interfaces électrode/électrolyte aux propriétés électriques et électrochimiques d'une pile fonctionnant à température intermédiaire, et ce en s'appuyant sur la modélisation électrochimique.

5. Références bibliographiques

[1] www.mhi-global.com/discover/earth/issue/history/history.html

[2] www.cleantechinvestor.com/portal/fuel-cells/6455-fuel-cell history.html

[3] www.theamericanenergynews.com/energy-news/50-years-of-fuel-cells-started-with nasas- gemini-5

[4] Grove W. On voltaic series and the combination of gases by platinum, The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science. 14e éd. **1839**; 127-130

[5] Singhal S, Kendall K. High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. Elsevier. Oxford, UK. **2003**

[6] Batista R, Mucillo E.N. Densification and grain growth of 8YSZ containing NiO. Ceramics International. **2011**; 1047-1053

[7] Fergus J, Hui R, Li X, Wilkinson D, Zhang J. Solid oxide fuel cells : materials properties and performance. CRC press, **2009**; 295

[8] Howard C, Kisi E, Roberts R, Hill R. Neutron diffraction studies of phase transformations between tetragonal and orthorhombic zirconia in magnesia-partially-stabilized zirconia. J. Am. Ceram. Soc. 73. **1990**; 2828-2833

[9] Ohnuki M, Fujimoto K, Ito S. Solid State Ionics. **2006**; 1729-1732

[10] Laguna-Bercero M, Larrea A, Pena J, Merino R, Orera V. Structured porous Ni-and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites. Journal of the European Ceramic Society, 25. **2005**; 1455-1462

[11] Benyoucef A, Klein D, Coddet C, Benyoucef B. Development and characterisation of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application. Surface and coting technology 202. **2008**; 2202-2207

[12] Jiang S, Chan S. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. Journal of materials science 39. **2004**; 4405-4439

[13] Fagg D, Frade J, Mogensen M, Irvine J.T. Effects of firing schedule on solubility limits and transport properties of ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3 fluorites, Journal of Solid State Chemistry (180). **2007**; 2371-2376

[14] Dees D, Claar T, Easler T, Fee D, Mrazek F. Conductivity of porous Ni/ZrO_2-Y_2O_3 cermets. J. Electrochem. Soc. **1987**; 2141-2146

[15] Wincewicz K, Cooper J. Toxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. Journal of Power sources. **2005**; 280-296

[16] Reyniera T, Martina C, Bouvard D, Carry C, Lancournet R. Numerical and experimental analysis of the effect of pore formers on the processing and properties of solid oxide fuel cell electrode, Journal of the European Ceramic Society 35. **2015**; 2523-2530

[17] Mukhopadhyay M, Mudkhopadhyay J, Das Sharma A, Basu R.N. Effect of anode configuration on electrical properties and cell polarization in planar anode supported SOFC. Solid State Ionics 233. **2013**; 20-31

[18] Zhu W, Deevi S. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering A362. **2003**; 228-239

[19] Faes A, Hessler-Wyser A, Zryd A, Van Herle J. A review of redox cycling of solid oxide fuel cells anode. Membranes 2. **2012**; 585-664

[20] Simwonis D, Tietz F, Stöver D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 132. **2000**; 241-251

[21] Ebrahim R, Yeleuov M, Issova A, Tokmoldin S, Ignatiev A. Triple-phase boundary and power density enhancement in thin solid oxide fuel cells by controlled etching of the nickel anode. Nanoscale Research Latters. **2014**; 286

[22] Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M, Mon M, Iwata T. Characteristics of slurry coated nickel zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells. J. Electrochem. Soc. 137(10). **1990**; 3042-3047

[23] Lee C, Lee H, Oh S. Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 98(1-2). **1997**; 39-48

[24] Van Brekel FP, Van Heuveln F, Hujismans JP. Characterization of solid oxide fuel cell electrodes by impedance spectroscopy and i-v characteristics. Solid State Ionics 72 (part2). **1994**; 240-247

[25] Prakash B.S, Kumar S.S, Aruna S. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: Review Renewable and Sustainable Energy Reviews 36. **2014**; 149-79

[26] Kim W.H, Song H, Moon J, Lee H.W. Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La,Sr)(Co,Fe)O_3-based cathodes. Solid State Ioinics 177. **2006**; 3211-3216

[27] Minh N, Takahashi T. Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier Science B.V. **1995**; ISBN: 9780444895684

[28] Molenda J, Swierczek K, Zajac W. Functional materials for the IT-SOFC. Journal of Power Sources 173. **2007**; 657-670

[29] Holzer L, Münch B, Iwanschitz B, Cantoni M, Hocker Th, Graule Th, Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells, Journal of Power Sources 196. **2011**; 7076-7089

[30] Morel B, Roberge R, Savoie S, Napporn T, Meunier M. Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC. Applied Catalysis A: General 323. **2007**; 181-187

[31] Backhaus-Ricoult M. Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes. Solid state ionics 177. **2006**; 2195-2200

[32] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, Imanishi N, Yamamoto O, Hattori M, et al. $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells. Solid state ionics 118. **1999**; 187-194

[33] Kostogloudis G, Tsiniarakis G, Ftikos C. Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathode and yttria stabilized zirconia. Solid State Ionics, 135. **2000**; 529-535

[34] Brant M, Matencio T, Dessemond L, Domingues R. Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface. Solid State Ionics 177 (9-10). **2006**; 915-921

[35] Mitterdorfer A, Glauckler L. $La_2Zr_2O_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3$, O_2(g)|YSZ system. Solid State Ionics 111 (3-4). **1998**; 185-218

[36] Steele B. Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness. Solid State Ionics 134. **2000**; 3-20

[37] Nielson J, Torben J. Impedance of porous IT-SOFC LSCF: CGO composite cathodes. Electrochemica Acta 56. **2011**; 7963-7974

[38] Ko Hyun J, Myung J, Lee J.H, Hyun S.H, Chung J.S. Synthesis and evaluation of LSCF-YSZ-GDC dual composite SOFC cathodes for high performance and durability. Journal of Hydrogen energy. **2012**; 1-8

[39] Mauvy F, Lalanne C, Fourcade S, Bassat J.M, Grenier J.C. Impedance spectroscopy study of Nd_2NiO_4, LSM and platinum electrodes by micro-contact technique. Journal of European Ceramic Society, Elsevier. **2007**; 3731-3734

[40] Lalanne C, Mauvy F, Siebert E, Fontaine M., Bassat J.M, Ansart F, et al. Intermediate temperature SOFC single cell test using $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$ as cathode. Journal of the European Ceramic Society, Elsevier. **2007**; 4195-4198

[41] Zhang X, Robertson M, Yick S, Deces-Petit C, Styles E, Qu W, et al. $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ + $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite cathode for cermet supported thin $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ electrolyte SOFC operating below 600°C . J.Power Sources 160. **2006**; 1211-6

[42] Lv H, Wu Y, Huang B, Zhao B, Hu K. Structure and electrochemical properties of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells . Solid State Ionics 177. **2006**; 901-906

[43] Zhou W, Ran R, Shao Z. Progress in understanding and development of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$-based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. J. of Power Sources 192. **2009**; 231-246

[44] Li S, Lue Z, Huang X, Wei B, Su W. Thermal, electrical, and electrochemical properties of Lanthanum-doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. J. Phys. Chem. Solids 68. **2007**; 1707-12

[45] Han F, Semerad R, Constantin G, Dessemond L, Costa R. Beyond the 3rd generation of planar SOFC: development of metal foam supported cells with thin film electrolyte. ECS Trans. 68(1). **2015**; 1889-1896

[46] Ilhan Z. Electrical and electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed functional layers in solid oxide fuel cells. **2005**

[47] William M, Strakey J, Surdoval W, Wilson L. Solid oxide fuel cell technology

development in the U.S. Solid State Ionics 177. **2006**; 2039-2044

[48] Brett D, Atkinson A, Brandon N, Skinner S. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. Chemical Society Reviews. **2008**; 1568-1578

[49] Konno A, Iwai H, Inuyama K, Kuroyanagi A, Saito M, Yoshida Hi, et al. Mesoscale-structure control at anode/electrolyte interface in solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources 196. **2011**; 98-109

[50] Konno A, Iwai H, Saito M, Yoshida H. A corrugated mesoscale structure on electrode-electrolyte interface for enhancing cell performance in anode-supported SOFC. Journal of Power Sources 196. **2011**; 7442-7449

[51] De Souza S, Visco SJ, De Jonghe L. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature. Solid State Ionics 98. **1997**;57-61

[52] Shoonman J, Dekker J, Broers J, Kiwiet N. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 46. **1991**; 299-308

[53] Virkar A, Chen J, Tanner W, Kim J.W. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 131. **2000**; 189-98

[54] Shikazono N, Sakamoto Y, Yamaguchi Y, Kasagi N. Microstructure and polarization characteristics of anode supported tubular solid oxide fuel cell with co-precipitated and mechanically mixed Ni-YSZ anodes. Journal of Power Sources 193. **2009**; 530-540

[55] Lee J.H, Heo J.W, Lee D.S, Kim J, Kim G.H, Lee H.W, et al. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. Solid State Ioniccs 158. **2003**; 225-232

[56] Chan S, Khor K, Xia Z. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. Journal of Power sources 93. **2001**; 130-140

Chapitre II – Mise en œuvre et optimisation de la microstructure du cermet d'anode

SOMMAIRE

1. Introduction 45
2. Mise en œuvre expérimentale 46
   2.1. Matériaux pulvérulents utilisés 46
      2.1.1. La poudre de d'oxyde de nickel (II) 47
      2.1.2. La poudre de zircone yttriée 47
      2.1.3. Choix du porogène 48
   2.2. Préparation des différents Cermets d'anode 51
   2.3. Scenario thermique employé pour le frittage 52
   2.4. Réduction des composites en cermets 55
3. Optimisation de la microstructure du cermet 55
   3.1. Influence de la porosité 55
      3.1.1. Bases théoriques de la diffusion des gaz dans l'anode 56
         3.1.1.1. Gaz idéal 58
         3.1.1.2. Coefficients de diffusion 60
         3.1.1.3. Libre parcours moyen 61
      3.1.2. Etude de perméabilité 62
         3.1.2.1. Principe, montage expérimental et échantillons 62
         3.1.2.2. Résultats et discussion 66
   3.2. Effet de la teneur en nickel sur les caractéristiques du cermet 73
      3.2.1. Généralités 73
      3.2.2. Conditions expérimentales des mesures de conductivité électronique 75
4. Conclusion 77
5. Références bibliographiques 79

1. Introduction

Différentes stratégies ont déjà été considérées dans le but d'abaisser la température de fonctionnement des piles à combustible de type SOFC, en cherchant à en préserver le niveau de performances [1] ; ces stratégies s'articulent toutes sur le constat que, pour les SOFC, la surtension d'activation à la cathode est limitante à faible courant, la surtension de résistance à l'électrolyte à courant intermédiaire, et la surtension de concentration à l'anode à fort courant. La voie la plus explorée, concernant la configuration anode-support, relève de l'amincissement de la membrane d'électrolyte pour en minimiser la chute ohmique. Couplée à cette première approche, la microstructure des électrodes doit être optimisée en termes de porosité (fraction volumique, morphologie, distribution en tailles, tortuosité, percolation, etc.) et de densité de segments triples TPB afin de réduire d'une part les surtensions de concentration η_{conc} et d'autre part les surtensions d'activation η_{act} [2].

Les surtensions de concentration η_{conc} sont prépondérantes du côté de l'anode, généralement un cermet Ni-YSZ, composant qui est exposé en continu à des flux de gaz antagonistes, c'est-à-dire à une alimentation entrante en dihydrogène et une évacuation sortante de la vapeur d'eau formée. En conséquence, à courant croissant la pile produit une quantité d'eau de plus en plus importante, qui finit par obstruer la porosité, et la demande croissante de la pile en hydrogène n'est plus assurée. La porosité de ce compartiment doit donc être optimisée pour ce double rôle, et présenter un réseau percolant adapté pour acheminer ces deux espèces gazeuses, le dihydrogène jusqu'aux TPB, et l'eau vers l'extérieur de l'anode. A la cathode, le comburant est approvisionné en continu et directement converti en espèces chargées ; le rôle de la porosité consiste uniquement à distribuer le dioxygène dans tout le volume de ce compartiment.

Dépendante de paramètres morphologiques tels que la fraction volumique, la taille et la tortuosité des pores, modifiables par ajustement des paramètres du procédé de mise en forme de la cellule, la perméabilité de Darcy B d'un matériau est un bon indicateur de performances en termes d'accessibilité et de distribution de gaz dans un volume poreux. Ainsi, dans le cadre de cette étude, la microstructure de l'anode sera optimisée sur la base de mesures de perméabilité réalisées sur des échantillons présentant différentes teneurs en porosité. La

première partie de ce chapitre s'applique à décrire le protocole expérimental mis en œuvre pour la préparation des anodes composites ; les caractéristiques physico-chimiques des poudres commerciales utilisées, les conditions d'élaboration en configuration anode-support (la séquence de procédés suivie du traitement thermique de frittage), y sont détaillées. Une deuxième partie s'intéressera à l'optimisation de la porosité de l'anode en vue de minimiser les pertes dues aux surtensions de concentration η_{conc} engendrées principalement par la microstructure de cette dernière. La démarche suivie ainsi que les résultats de caractérisation obtenus seront détaillés et discutés.

2. Mise en œuvre expérimentale

2.1. Matériaux pulvérulents utilisés

L'anode est constituée d'un composite céramique-métal (cermet) élaboré à partir des poudres d'électrolyte, ici YSZ ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$; $0 \leq x \leq 0.16$), et d'oxyde de nickel (NiO). Concernant YSZ, une teneur égale à 8% en moles de Y_2O_3 a été choisie afin de parvenir au meilleur compromis entre conductibilité ionique et stabilité structurale. En fonction du taux de substitution, trois variétés allotropiques de la zircone peuvent être obtenues : monoclinique, quadratique ou cubique ; par conséquent, deux transitions de phase (monoclinique → quadratique) et (quadratique → cubique) sont possibles à haute température et sont associées à une forte augmentation de la conductibilité ionique. Dans les deux cas, elles s'accompagnent d'une variation du volume de la maille cristalline, brutale pour la transformation allotropique monoclinique → quadratique, qui est de nature martensitique, dommageable pour la tenue mécanique du composite.

Pour la phase métallique, le pourcentage volumique en nickel métallique (34% dans notre cas, 30% étant le minimum requis), après réduction de l'oxyde, confère à l'anode un pouvoir catalytique d'oxydation et une conductibilité électronique significative. Ces deux phases sont intimement interconnectées et forment un réseau qui génère les triples contacts TPB où ont lieu les réactions électrochimiques. Plus réfractaire, YSZ forme un réseau rigide qui assure la dispersion du nickel, inhibe sa coalescence et impose à l'anode son coefficient de dilatation thermique, et qui fournit la part ionique à la conductibilité électrique de cette électrode.

2.1.1. La poudre d'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel utilisé dans le cadre de cette thèse est produit par la société Novamet. La poudre, de « type A », présente une densité relative de 6,75 g cm^{-3} à 25°C et un D_{50} de 1-2 µm (données du fabricant). La morphologie de cette poudre est présentée sur la figure II-1(a) ; elle sera par la suite réduite en nickel métallique au moment des mesures électrochimiques.

2.1.2. La poudre de zircone yttriée

La poudre d'électrolyte mise en œuvre ici, et notée 8YSZ, est une poudre commerciale TOSOH, figure II-1(b), vendue sous l'appellation TZ-8YS, présentant une surface spécifique de 7 ± 2 m^2 g^{-1} et une densité relative de 5,9 g cm^{-3}. Sa composition est $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ avec un D_{50} égal à 0,6 µm (données du fabricant). L'anode est obtenue à partir d'un mélange de poudres d'oxyde de nickel NiO et de 8YSZ. Les poudres présentant des agglomérats, couvrant une large distribution granulométrique et étant néfastes pour la mise en forme et le frittage, elles sont broyées pendant 3h dans un broyeur planétaire, avec jarres et billes en zircone, pour homogénéisation avant mise en solution du mélange.

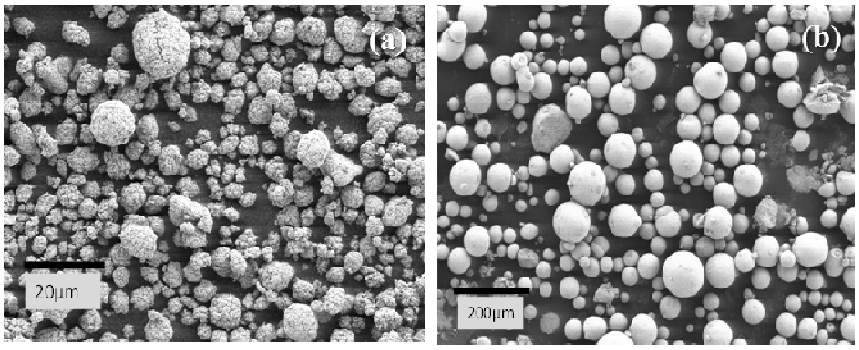


Figure II-1. Micrographies électroniques des poudres non broyées : (a) NiO, (b) YSZ.

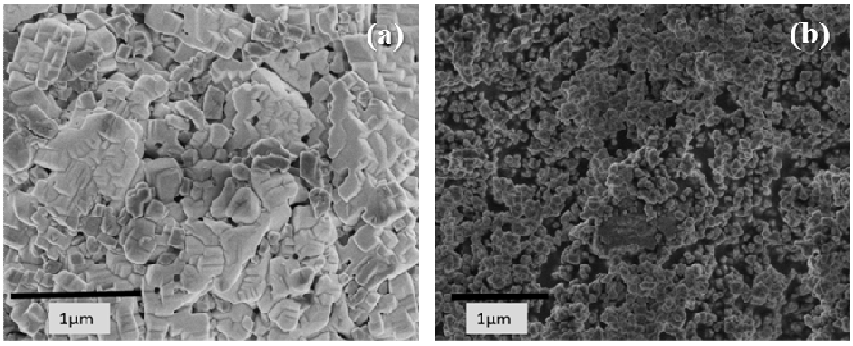


Figure II-2. Micrographies électroniques des poudres broyées : (a) NiO, (b) YSZ.

Les poudres obtenues présentent une distribution de tailles fines, d'une centaine de nanomètres, de grains de NiO et d'YSZ, comme le montre la figure II-2.

2.1.3. Choix du porogène

Le but étant d'aboutir à une porosité suffisante et interconnectée pour permettre le passage des gaz dans l'anode, tout en assurant la tenue mécanique de l'électrode, la littérature propose de nombreuses techniques permettant l'élaboration de céramiques poreuses ; la réticulation d'une mousse céramique, l'infiltration d'une mousse organique ou encore l'ajout de corps porogènes [3]. Au vu de sa facilité de mise en œuvre, le procédé le plus approprié est l'introduction d'un agent « porogène » dans la barbotine de coulage. Ce dernier sera éliminé ultérieurement lors du traitement thermique. A noter qu'il existe deux sortes de porosité présentes dans une électrode poreuse coulée réalisée dans ces conditions : une porosité formée de pores de grande taille, due à l'élimination de l'agent porogène, et une fine porosité, due à l'élimination du liquide de la suspension, et dont l'extension est directement liée au rapport liquide/solide de celle-ci. Le choix de l'agent porogène doit prendre en compte plusieurs critères :

- la non-solubilité du porogène dans le solvant,
- la compatibilité chimique du porogène avec les autres constituants de la suspension,
  son élimination aisée lors d'un traitement thermique à température intermédiaire (typiquement inférieur à 600-700°C), aucun résidu ne devant subsister au début du frittage des particules céramiques,
- la stabilité des pores lors du frittage,
- une taille homogène et proche de la porosité finale souhaitée ; la taille de l'agent porogène devant être typiquement dix fois supérieure à la taille des grains pour éviter la résorption de la porosité [4,5]. Ceci justifie entre autres l'étape de broyage des poudres du cermet d'anode qui permet d'aboutir à une répartition granulométrique finale environ dix fois inférieure à la taille des particules du porogène choisi pour cette étude (d'environ 2-4 µm).

La sélection des porogènes selon leurs caractéristiques (nature, taille, forme et taux) constitue une préoccupation majeure, car ces dernières peuvent affecter considérablement la mise en

forme et le frittage, et donc les propriétés finales du composant (microstructure, résistance mécanique, propriétés physiques, etc.).

Différentes études montrent que la fraction volumique de porogène affecte la taille des pores ainsi que leur distribution, ce qui influence fortement, pour ce qui nous concerne ici, le transport de gaz dans l'anode et l'activité catalytique de cette dernière [6,7]. Par conséquent, le choix d'un agent porogène et du taux approprié pour la fabrication d'anodes et cathodes poreuses est essentiel pour assurer la réalisation de piles à combustible de bonne qualité. Farine, amidon de riz, noir de carbone, polyméthacrylate de méthyl (PMMA) et graphite sont des porogènes largement utilisés [8-10]. Dans le cas d'une anode frittée, la taille, la forme et la quantité de pores sont essentielles [11-13]. A noter que, d'après la littérature et nos propres travaux, une porosité minimale de 30% en volume, qui correspond au seuil de percolation pour la connectivité de pores sphériques, se révèle nécessaire pour assurer le transport de gaz et l'évacuation des produits dans une électrode composite [14]. Si une très forte fraction volumique de pores est favorable à une très bonne perméabilité aux gaz de l'anode, elle peut cependant dégrader la résistance mécanique, le module d'Young, et aussi nuire à la conductibilité ionique et électronique car généralement associée à une tortuosité élevée des phases solides, susceptible d'affecter leur percolation et leur impédance, et réduire la zone de contact entre les particules [15]. De plus, si des tailles de pores importantes, qui permettent de maintenir une bonne pression partielle de gaz, réduisent globalement la longueur totale de TPB disponibles pour les réactions électrochimiques, les pores très fins limitent quant à eux fortement les capacités de l'électrode à assurer la diffusion à contre-courant du combustible et de la vapeur d'eau, ce qui limite par conséquent la vitesse de réaction globale ; les deux cas évoqués sont mis en évidence par une augmentation de la polarisation de la cellule qui limite la tension de sortie et la densité de puissance de la pile pour une densité de courant donnée [8].

Pour ces différentes raisons, la réalisation d'un équilibre entre la porosité de l'anode, la distribution en tailles des pores et le retrait dû au frittage est nécessaire pour fabriquer une SOFC à anode-support présentant une performance électrochimique élevée. Dans le cadre de notre étude préliminaire, la porosité visée est de 30% en volume. Parmi les porogènes proposés et facilement disponibles, nous pouvons citer l'amidon de maïs (corn starch) et le graphite. En raison du caractère fortement hygroscopique du premier, les bandes crues ont présenté un gonflement, avant tout traitement thermique, dû à la reprise d'eau avec l'humidité de l'air. Un graphite, avec une taille de grains d'environ 2-4 µm (figure II-3), lui a donc été

préféré pour notre étude. L'élimination se fait lors d'un traitement thermique, typiquement à 700°C. L'ajout de l'agent porogène dans la suspension de coulage se fait en fin d'étape de broyage d'homogénéisation, le reste du procédé étant inchangé. L'introduction d'un agent porogène nécessite un ajustement du taux de phase organique et du taux de solvant dans la suspension en vue du co-frittage. En raison du rapport de taille entre les grains de porogène et ceux de la phase céramique, chaque grain de porogène est entouré d'un nombre important de grains céramiques, configuration qui favorise la stabilité du pore final, voire sa croissance, pour des raisons énergétiques de tension et de courbure d'interfaces. Dans ces conditions, il s'ensuit pour l'anode frittée un retrait inférieur à celui auquel conduirait une suspension dépourvue d'agent porogène [16].

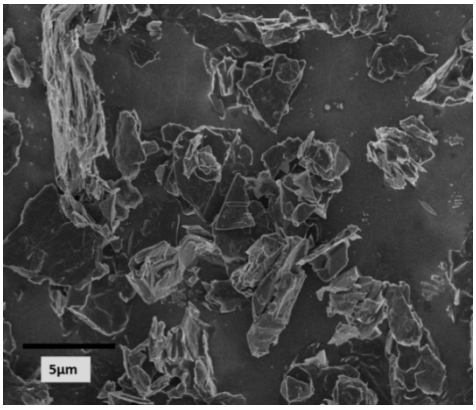


Figure II-3. Micrographie électronique de plaquettes de graphite.

L'observation par microscopie électronique à balayage du cermet fritté à 1350°C montre une microstructure plus ou moins dense avec une fraction volumique de pores de 17%, pour 1,58 g (équivalent à 22% en volume) de graphite, mesurée par porosimétrie mercure (figure II-4 (a)), et de 30% pour 2,58 g (équivalent à 35% en volume) de graphite, mesurée par traitement d'images (figure II-4 (b)).

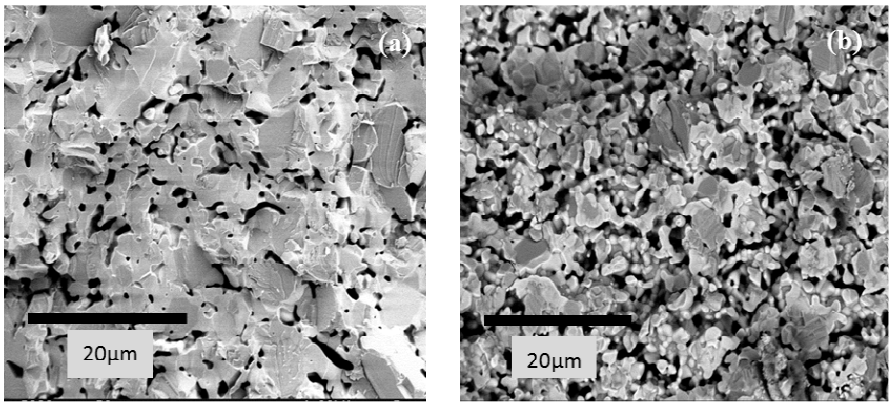


Figure II-4. Micrographies électroniques d'un cermet fritté à 1350°C/3h : (a) ~ 17% en volume de pores, (b) ~ 30% en volume de pores.

Dans la composition optimale choisie, la zircone yttriée 8YSZ et le nickel présentent respectivement un pourcentage volumique de 53% et de 47% relativement à la phase solide. Globalement, ces deux composants occupent 70% en volume de l'électrode poreuse finale, qui présente donc une porosité de 30% en volume [17].

2.2. Préparation des différents cermets d'anode

La technique retenue pour réaliser une anode-support plane est le coulage en bande, procédé d'élaboration à bas coûts permettant de réaliser des supports plans et épais allant d'une dizaine de microns à un millimètre.

Tableau II-1. Différentes compositions de la suspension du cermet d'anode.

Matériaux	**Masse (g)**					
NiO	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
YSZ	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
PVB	4,0	5,0	6,0	4,0	5,0	6,0
PEG	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ethanol	17,0	19	21	19	23,0	19,0
Graphite	1,5	1,5	1,5	2,6	2,6	2,6

L'anode est élaborée à partir d'un rapport 50:50 en masse de poudres. Cette composition mène à une fraction volumique de nickel égale à 33% après réduction, teneur légèrement supérieure au seuil de percolation de 30% qu'il est nécessaire d'atteindre pour assurer la conduction électronique au sein de l'anode. Notons qu'une teneur plus élevée en nickel augmenterait le coefficient de dilation thermique et induirait à la fois des problèmes d'adhésion et de contrainte, et de déformation différentielles entre les composants d'anode et d'électrolyte.

La densité à cru de la bande coulée a été mesurée géométriquement et estimée à 0,5 g cm^{-3}. Différentes recettes de suspension d'anode ont été testées avec des quantités variables de liant et de graphite comme l'indique le tableau II-1. L'augmentation de la quantité du solvant n'est autre qu'une conséquence nécessaire à l'introduction d'une quantité plus grande de liant et/ou de porogène afin que ceux-ci puissent être dispersés. L'augmentation de la quantité de phase organique risque alors de se répercuter sur le taux de retrait [11] : les micropores qui résultent

de l'évaporation du solvant se contractent et risquent de contribuer à la diminution de la porosité finale de l'électrode en question. Pour cette raison, un compromis doit être réalisé entre la quantité de graphite et celle des composants organiques ajoutés. Nos différents essais d'optimisation de la suspension du cermet d'anode ont conduit à la composition optimisée présentée dans le tableau II-2.

Tableau II-2. Composition optimisée de la suspension du cermet d'anode.

Type	Nature	Masse (%)
Poudre NiO	Oxyde de Nickel (Novamet)	23%
Poudre 8YSZ	Zircone stabilisée à l'yttrium à 8% en mole	23%
Plastifiant	Polyéthylène Glycol (PEG)	2,5%
Liant	Polyvinyl butyral (PVB)	8,0%
Solvant	Ethanol	37%
Porogène	Graphite	5,0%

La qualité de la suspension optimisée dépend de l'ordre d'introduction des différents constituants ainsi que des phases d'homogénéisation, car l'adsorption du dispersant sur la poudre peut être en concurrence avec celle du liant. La mise en forme passe par une première étape de dispersion/désagglomération de la poudre (NiO, dans un premier temps, qui présente des agglomérats, voir figure II-1(a)) dans un solvant organique en présence d'un dispersant. Cette étape est réalisée en broyant la poudre de NiO, le PEG et l'éthanol au broyeur planétaire à 350 tours par minute (rpm). L'état de dispersion de la poudre va conditionner la densité à cru de la bande et la microstructure finale. Ensuite, la deuxième poudre d'YSZ est introduite. Le mélange est broyé à 200 tours par minute (rpm) pendant 12h.

La prochaine étape consiste à ajouter le liant, le graphite et à compléter par une petite quantité de solvant, le tout étant broyé à 500 tours par minute (rpm) pendant 2h. La suspension est ensuite désaérer afin d'éliminer la formation de bulles à la surface des dépôts. Le protocole présenté à la figure II-5 est un protocole optimisé permettant d'obtenir une suspension homogène et parfaitement désaérée.

2.3. Scenario thermique suivi pour le frittage

Le traitement thermique est l'étape qui donne aux couches leurs caractéristiques finales, qui conditionne aussi une certaine continuité physique d'une couche à l'autre, et qui confère à l'ensemble son niveau d'intégrité mécanique. Cette étape doit se faire en maîtrisant la

croissance des grains, en évitant la densification du matériau et la fermeture de la porosité. Tout d'abord, le comportement de frittage du cermet composite (50:50 = NiO-8YSZ) pour une configuration anode-support a été évalué sur des pastilles d'anode support pressées à froid sous deux tonnes, ayant la même composition en phases solides que celle du cermet en bande coulée, puis cuites à 1470°C avec une cinétique de frittage de 5°C min^{-1}. Les courbes de retrait sont présentées sur la figure II-6. Ces études montrent qu'une vitesse maximale de densification de 0,36 % min^{-1} du cermet est atteinte à 1276°C. Cette température est assez proche de celle annoncée dans la littérature pour le cermet d'anode [19,20].

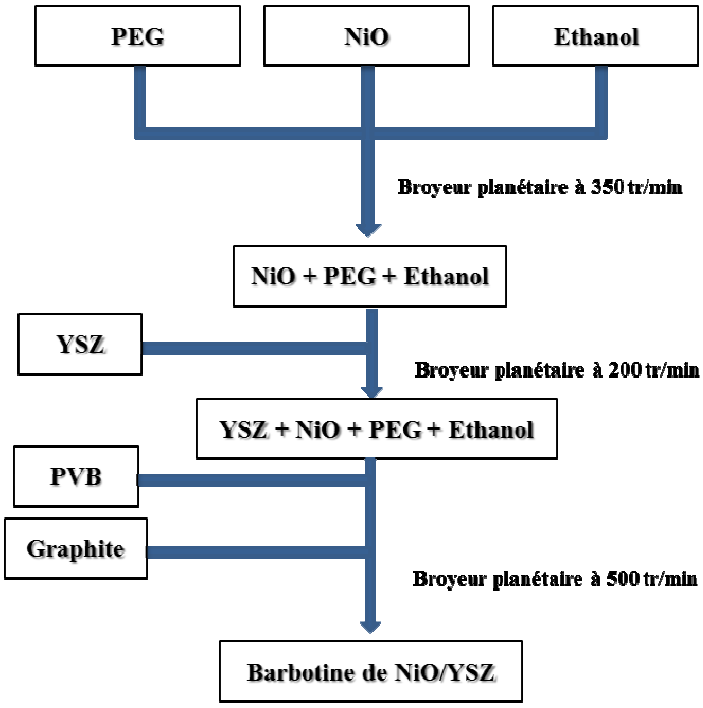


Figure II-5. Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande [16].

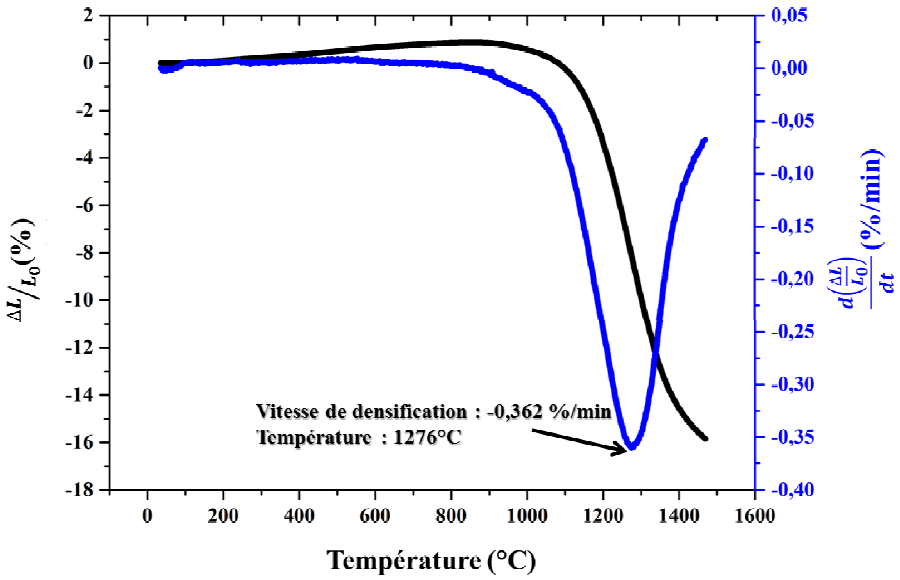


Figure II-6. Courbe de retrait en fonction de la température du cermet NiO-8YSZ.

La micrographie MEB présentée en figure II-7, réalisée en contraste d'électrons secondaires et rétrodiffusés, permet de distinguer les trois phases : la porosité apparaît en gris foncé, l'oxyde de nickel, possédant une masse molaire moins importante que celle de la zircone, apparaît en gris clair, et 8YSZ apparaît en blanc. Un frittage à une température de 1400°C montre une densification satisfaisante du matériau d'électrolyte mais une diminution de la porosité dans l'anode (figure II-8).

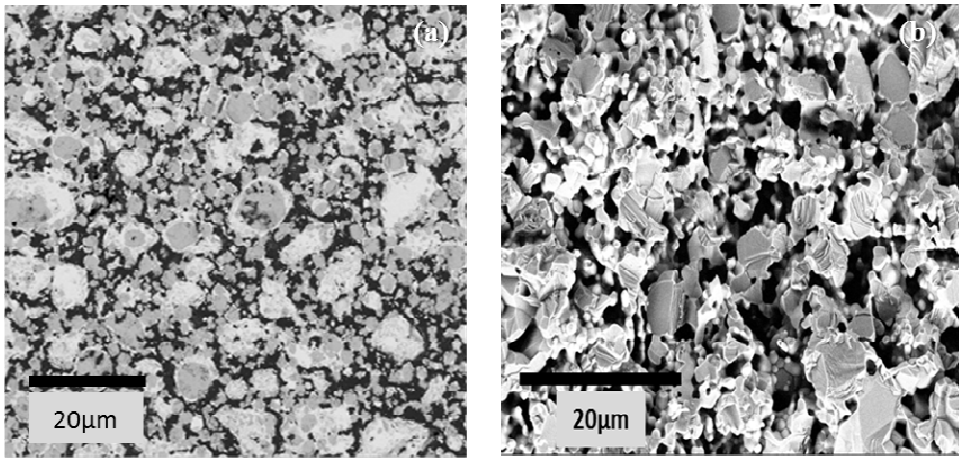


Figure II-7. Micrographies MEB du cermet fritté à 1350°C pendant 3h ayant une porosité de 30% en volume : (a) image en contraste d'électrons rétrodiffusés après enrobage et polissage, (b) image en contraste d'électrons secondaires sur faciès de rupture.

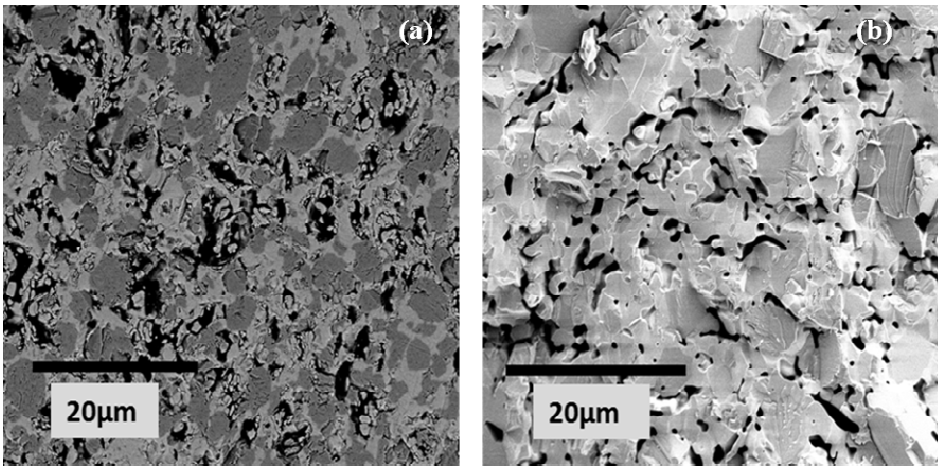


Figure II-8. Micrographies MEB du CerMet d'anode fritté à 1400°C ; (a) image en contraste d'électrons rétrodiffusés ; (b) image en contraste d'électrons secondaires sur faciès de rupture.

Les conditions de traitement thermique permettant l'élimination des composants organiques des bandes d'anode coulées ont été identifiées par analyse thermogravimétrique : la phase organique s'oxyde à 350°C et l'agent porogène (graphite) à 700°C. Après élimination des organiques et des porogènes respectivement à 350°C et 700°C, le frittage optimisé pour les bandes d'anode coulées sera réalisé sous l'air à 1350°C pendant 3 heures, comme stipulé dans l'étude de J. Myung et al. [19].

2.4. Réduction des composites en cermets

L'étape de réduction permet le passage de l'oxyde de nickel au nickel métallique. Cette étape se fait sous une atmosphère de 5 vol.% H_2 + 95 vol.% Ar à 700°C pendant deux heures. Celle-ci induit une porosité supplémentaire en volume correspondant à la différence de volume entre NiO et Ni.

3. Optimisation de la microstructure du cermet

Nos efforts ont porté, dans cette partie, sur l'optimisation de l'anode composite. Ceci rentre dans la logique du travail dédié aux piles à combustible de type SOFC à anode-support pour des applications à température intermédiaire. L'objectif consiste à améliorer la microstructure de l'anode composite afin de diminuer les pertes dues aux surtensions de concentration. Etant donné que la diffusion des gaz est un mécanisme limitant, il convient d'étudier la perméabilité aux gaz de l'anode en fonction de la porosité. On évaluera donc ici expérimentalement cette

perméabilité, ainsi que toute corrélation entre mécanismes de diffusion et nature du gaz. Les essais de perméabilité seront couplés à des mesures de porosimétrie au mercure pour des substrats d'anode composite préparés par pressage uniaxial à froid.

3.1. Influence de la porosité

La porosité de l'anode, à partir d'un certain seuil en volume, permet la diffusion du dihydrogène à travers le cermet et l'évacuation de l'eau. Si l'augmentation de la porosité favorise bien la diffusion des espèces, elle s'accompagne cependant d'une diminution du volume des phases solides conductrices, et donc d'une résistance électrique plus importante. Selon Wang et al. [21], la résistance de l'anode-support réduite et non réduite est principalement affectée par le niveau de porosité et la microstructure.

Il est donc essentiel que l'anode présente une microstructure optimale en termes de porosité qui fera le compromis entre un niveau élevé d'activation dans l'anode, une résistance électrique raisonnable et une perméabilité élevée aux gaz. En d'autres termes, la microstructure doit assurer une densité élevée de TPB, habituellement associée à des grains et pores de petites tailles, et la perméabilité aux gaz, généralement associée à des pores interconnectés de grande taille.

3.1.1. Bases théoriques de la diffusion des gaz dans l'anode

Les piles à combustible à anode-support associée à une couche mince d'électrolyte ont été largement étudiées pour un fonctionnement à température intermédiaire (600-800°C) au cours des dernières années, cette configuration étant potentiellement favorable pour un fonctionnement à long terme. Si une couche mince d'électrolyte dans une configuration anode-support réduit considérablement les pertes ohmiques, les polarisations d'activation et de concentration de l'anode pénalisent en revanche encore trop les performances d'une telle SOFC.

Par conséquent, une optimisation de la performance globale de la pile à combustible nécessite l'optimisation des paramètres qui contrôlent les potentiels d'activation et de concentration. Dans ce but, plusieurs études montrent le grand impact de la microstructure [22] sur les performances de l'électrode. Selon Virkar et al. [23], Sakamoto et al. [24] et Lee et al. [7], les

caractéristiques de la microstructure de l'anode dans une SOFC à anode-support, et en particulier la porosité, sont considérées comme ayant des effets cruciaux sur les performances électrochimiques, et plus précisément sur la polarisation de concentration. Celle-ci se produit lorsque la demande en réactifs dépasse la capacité de l'anode poreuse à transférer ceux-ci vers les sites réactionnels par des mécanismes de diffusion de gaz [25], et quand le débit d'eau produite est supérieur à la capacité de la porosité à évacuer celle-ci. Ceci est évidemment lié à la microstructure de l'anode en termes de porosité (tortuosité, fraction volumique, taille et distribution des pores) qui doit impérativement fournir un chemin de diffusion approprié aux gaz.

Les gradients de pression en gaz entre le corps des électrodes et les couches réactionnelles sont la principale source de surtension de concentration dans les piles à combustible à oxyde solide. Mais ils sont aussi la preuve que la pile fonctionne et consomme le combustible et le comburant. Il faut donc s'assurer qu'ils apparaissent en raison de la consommation par la pile en opération, et non pas en raison de pertes en ligne dues à une microstructure non adaptée.

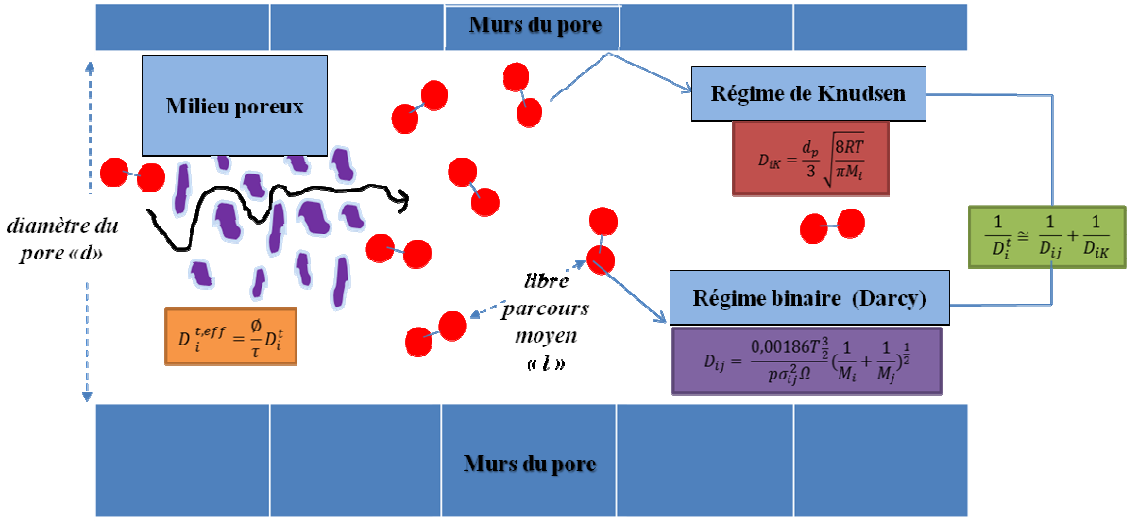


Figure II-9. Différents phénomènes de diffusion de gaz au sein d'un matériau poreux [26].

Divers régimes de diffusion, dépendant essentiellement de la nature du gaz, de la pression et de la microstructure du milieu poreux, peuvent potentiellement se produire (figure II-9). A forte pression, ce qui n'est généralement pas le cas dans l'application qui nous occupe ici, les collisions entre molécules sont très nombreuses et solidarisent leur comportement d'ensemble, qui devient un comportement visqueux dit de Poiseuille. A faible pression, la diffusion est moléculaire et régie par les interactions individuelles entre molécules ou entre molécules et le

milieu poreux ; si le diamètre des pores est supérieur au libre parcours moyen des molécules de gaz à une température donnée, celui-ci n'interagit pas avec la phase solide et le régime de diffusion est dit de Darcy [27] et est régi par l'équation suivante (équation 17) :

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\Phi}{\tau} \times D_{ij} \tag{17}$$

où D_{ij} est la diffusivité binaire, Φ la porosité (% en volume) et τ la tortuosité de l'électrode poreuse. Si le diamètre des pores est inférieur au libre parcours moyen des molécules de gaz à une température donnée, les interactions moléculaires impliquent des collisions plus fréquentes avec les murs des pores qu'avec d'autres molécules, et la diffusion est dite de Knudsen. Des cas existent où les deux mécanismes de diffusion Knudsen et Darcy coexistent : la diffusivité totale d'espèces de gaz est alors décrite comme indiqué dans l'équation suivante :

$$\frac{1}{D_i^t} \cong \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{iK}} \tag{18}$$

où D_{ij} est le coefficient de diffusion binaire ordinaire des deux espèces (i et j) défini selon l'équation 19 à partir de la théorie de Chapman-Enskog :

$$D_{ij} \cong \frac{0.00186 \times T^{3/2}}{p \times \sigma_{ij}^2 \times \Omega} \times \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \tag{19}$$

M_i et M_j sont les poids moléculaires (g mol^{-1}), p la pression totale (atm), R la constante des gaz parfaits (J kg^{-1} K^{-1}), T la température (en K), et σ_{ij} et Ω sont les paramètres adimensionnels de Lennard-Jones. D_{iK} est le coefficient de diffusion de Knudsen, avec d_p la taille moyenne des pores, comme indiqué dans l'équation 20 :

$$D_{iK} \cong \frac{d_p}{3} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \tag{20}$$

Prenant en considération le fait que dans les milieux les plus poreux, en particulier dans les solides hétérogènes, les chemins de diffusion des molécules de gaz dans les pores sont aléatoires et tortueux, le coefficient de diffusion efficace est donné par l'équation 21 :

$$D_i^{t,eff} = \frac{\Phi}{\tau} \times D_i^t \tag{21}$$

Pour des pressions intermédiaires, l'expérience montre avec une bonne précision que le débit du gaz dans le milieu peut être décrit par la somme pondérée des débits moléculaires et visqueux.

3.1.1.1. Gaz idéal

Le modèle des gaz parfaits suppose que les molécules de gaz n'interagissent pas entre elles, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de collision intermoléculaire. Seules les collisions des molécules de gaz avec les parois du récipient sont considérées, ce qui produit la pression du gaz. Le modèle sur la figure II-10 montre la pression qu'un gaz exerce sur les murs de son récipient, résultant des collisions des molécules de gaz avec les parois. La pression d'un gaz parfait s'écrit ainsi :

$$PV = N \times k_B \times T = \frac{2}{3} \times N \times \frac{1}{2} mv^2 \tag{22}$$

D'où

$$T = \frac{2}{3 \times k_B} \times \left(\frac{1}{2} mv^2 \right) \tag{23}$$

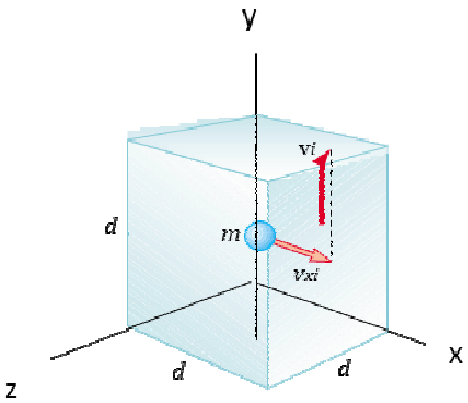


Figure II-10. Dans une boîte cubique de longueur d contenant un gaz parfait, la molécule représentée se déplace avec une vitesse v_i.

L'équation 23 montre ainsi que la température est une mesure directe de l'énergie cinétique moléculaire moyenne. En réarrangeant l'équation 23, pour un gaz parfait monoatomique, nous pouvons relier l'énergie cinétique moléculaire translationnelle à la température :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} \times k_B \times T \tag{24}$$

Autrement dit, l'énergie cinétique de translation moyenne par molécule est de $\frac{3}{2} \times k_B \times T$.

Etant donné que pour chaque degré de liberté on a :

$$v_x = \frac{1}{3}v^2 \tag{25}$$

Alors

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2} \times k_B \times T \tag{26}$$

Ainsi, chaque degré de liberté de translation contribue à une quantité d'énergie égale à $\frac{1}{2} \times k_B \times T$ En général, un « degré de liberté » fait référence à un moyen indépendant par lequel une molécule peut stocker de l'énergie. Une généralisation de ce résultat est ainsi connue sous le théorème de l'équipartition d'énergie. L'énergie cinétique de translation totale de N molécules de gaz est simplement N fois l'énergie moyenne par molécule, qui est donnée par l'équation 24, où $k_B = \frac{R}{N_A}$ pour la constante de Boltzmann et $n = \frac{N}{N_A}$ pour le nombre de moles. Ce résultat implique que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. La racine carrée de v^2 est appelée la vitesse quadratique moyenne des molécules et est notée v_{rms}. Ainsi, on peut constater que la vitesse quadratique moyenne v_{rms} est équivalente à :

$$v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3 \times k_B \times T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times RT}{M}} \tag{27}$$

où M est la masse molaire en kilogrammes par mole et est égal à $m \times N_A$.
D'après l'équation 24, et si l'on tient compte de la fonction de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann dans un gaz, la vitesse moyenne $\bar{v}$ s'écrit alors :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times k_B \times T}{\pi \times m}} \tag{28}$$

3.1.1.2. Coefficients de diffusion

Dans le transport des espèces diluées, le flux dû à la diffusion est donné par la première loi de Fick, qui ne dépend que d'une seule propriété de l'interaction du soluté avec le solvant : le coefficient de diffusion. La première loi est ainsi écrite :

$$J = -D \times \frac{\partial n}{\partial x} \tag{29}$$

Avec J : en $cm^2\ s^{-1}$. Cette loi étant basée sur la théorie cinétique des gaz, le coefficient de diffusion s'écrit selon l'équation suivante :

$$D = \frac{1}{3} \times l \times v_t \tag{30}$$

où D : en $cm^2\ s^{-1}$, l est le libre moyen (en cm) (voir ci-après) et v_t est la vitesse moyenne d'un atome dans le gaz étudié (en cm s^{-1}).

3.1.1.3. Libre parcours moyen

Entre les collisions, les molécules se déplacent en ligne droite à une vitesse constante. La distance moyenne entre les collisions est appelée le libre parcours moyen « l ». Le chemin d'une molécule individuelle est aléatoire et semblable à celle représentée sur la figure II-11. Le libre parcours moyen est lié au diamètre des molécules et de la masse volumique du gaz.

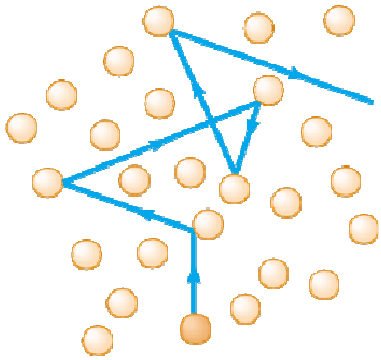


Figure II-11. Illustration d'une molécule qui se déplace à travers un gaz et qui entre en collision avec d'autres molécules d'une manière aléatoire. Le libre parcours moyen augmente à mesure que le nombre de molécules par unité de volume diminue.

Supposons que les molécules aient un diamètre d ; la molécule en mouvement va entrer en collision avec une molécule stationnaire. Lors d'une collision, la zone couverte par un cercle de diamètre d = 2×R indique que les deux molécules se chevauchent. Cette zone est ainsi définie par πd^2, aire effective de collision, avec $n\times(l\times\pi d^2)$ correspondant au nombre de molécules dans le volume $l\times\pi d^2$.

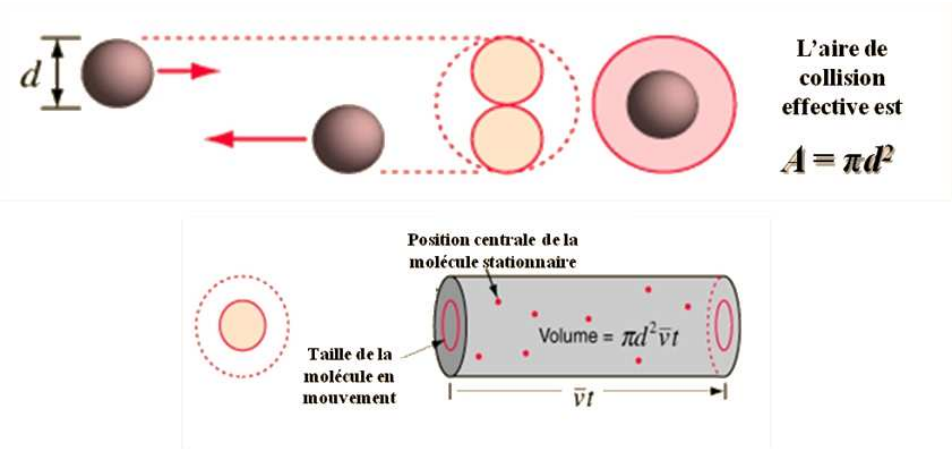


Figure II-12. Illustration d'une molécule en mouvement dans un cylindre [28].

Etant donné que le libre parcours moyen l est la distance moyenne qu'une molécule parcourt entre deux collisions, on a :

$$l = \frac{1}{n_v \times \pi \times d^2} \tag{31}$$

Avec n_v le nombre de molécules par unité de volume, d le diamètre moyen de particules, p la pression du gaz. Si μ est la viscosité et si l'on tient compte du mouvement des autres particules et de la distribution des vitesses, on a :

$$l = \frac{k_B \times T}{\sqrt{2} \times \pi \times d^2 \times p} = \frac{\mu}{p} \times \sqrt{\frac{\pi \times k_B \times T}{2m}} \tag{32}$$

3.1.2. Etude de perméabilité

3.1.2.1. Principe, montage expérimental et échantillons

Le présent travail vise à déterminer expérimentalement la perméabilité aux gaz de l'anode en fonction de la nature du gaz, de la percolation, tortuosité et fraction volumique des pores. Le calcul formel de la perméabilité d'un milieu poreux dérive généralement de la loi de Darcy, et elle correspond à l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par un fluide sous l'action d'un gradient de pression. La perméabilité s'exprime en Darcy, et une unité de Darcy caractérise la perméabilité d'un corps continu et isotrope au travers duquel de l'eau à 20°C (ou un fluide de viscosité équivalente) s'écoule à une vitesse de 1 cm/s quand elle est soumise à une pression de 1 atmosphère. La perméabilité a donc les dimensions d'une surface. On emploie souvent le terme de conductivité hydraulique, par association avec la loi d'Ohm, très similaire à la loi de Darcy, terme qui est défini comme étant le rapport entre la perméabilité et la viscosité du fluide. Comme on le verra plus loin dans le chapitre traitant de la modélisation électrochimique de nos cellules, la perméabilité d'un solide hétérogène poreux n'est jamais simple à évaluer et mesurer, et l'on fera alors appel à la loi de Blake-Kozeny pour intégrer au mieux les différents paramètres microstructuraux affectant la diffusion des gaz dans nos électrodes, tels que fraction volumique et dimension des pores, viscosité, tortuosité, etc. Dans le cas qui nous occupe, toutes choses étant égales par ailleurs et dans la mesure où notre but est d'optimiser la microstructure de l'anode, et non pas de mesurer pour chaque matériau la perméabilité absolue, un essai simple, robuste et reproductible, particulièrement adapté à notre application, a été mis en œuvre.

Ces expériences de perméabilité des anodes fabriquées au laboratoire ont été menée à l'*Institute of Electrochemistry and Energy Systems (IEES), Sofia (Bulgarie) dans l'équipe des professeurs D. Vladikova et Z. Stoynov, avec qui nous collaborons étroitement depuis de*

nombreuses années. Cette équipe, de renommée internationale pour ce qui concerne la spectrométrie d'impédance complexe et pour l'ingénierie de systèmes énergétiques non conventionnels, a mis au point un dispositif spécialement adapté à la mesure de la perméabilité, à différents gaz, d'électrodes poreuses de SOFC. Le principe de l'expérience est simple, et s'appuie sur la mesure de la chute de pression P d'un fluide, dont le flux est q_{fluide}, à la traversée de l'échantillon d'électrode poreux. De façon similaire à une loi d'Ohm exprimant la résistance d'un milieu à la propagation d'un courant électrique, le rapport entre ces deux quantités P et q_{fluide} conduit à une mesure de la résistance R_P à la propagation d'un gaz dans le matériau (équation 33), qui est proportionnelle à l'inverse de la perméabilité ou de la conductivité hydraulique.

$$R_p = \frac{p}{q_{fluide}} \tag{33}$$

La pression P est mesurée en millimètre d'eau (mm H_2O), et est donc homogène à une pression exprimée en Pa, pratiquement celle de la colonne d'eau dont la hauteur est mesurée ; le flux de gaz est, quant à lui, mesurée en millilitres par minute (ml min^{-1}), et est donc homogène à un volume par unité de temps en m^3 s^{-1}. La résistance R_P, pratiquement mesurée en [mm H_2O min ml^{-1}], est homogène à [Pa][s][m^{-3}] ; or, [Pa.s] est l'unité spécifique de la viscosité dynamique d'un fluide, et la résistance R_P peut donc aussi être vue comme étant la viscosité dynamique par unité de volume d'un gaz diffusant dans notre milieu poreux d'anode, ce qui est intuitivement satisfaisant et parfaitement adapté à notre étude. Si l'on considère l'analogie entre la loi d'Ohm et la loi de Darcy (voir équation 33), en négligeant l'influence de la gravité, le courant électrique correspond à la vitesse de Darcy et la tension à la perte de charge ; la résistance R_P correspond alors au rapport entre la viscosité μ du gaz et la perméabilité du mieux en regard de ce gaz, ce qui n'est autre que l'inverse de la conduction hydraulique, soit une résistance à l'écoulement du gaz dans le milieu ; cette approche est aussi satisfaisante, et montre bien la pertinence de cet essai simple.

$$\vec{\nabla} P = -\frac{\mu}{k}\vec{\mu} + \rho\vec{g} \tag{34}$$

où k est la perméabilité du milieu (m^2), $\vec{\nabla}P$ la perte de charge provoquée par le milieu, ρ la masse volumique du fluide (kg m^{-3}) et, $\vec{\mu}$ vitesse de Darcy, est le débit du fluide rapportée à l'aire du matériau soumise au flux.

Deux configurations du montage ont été mises en place : (i) la configuration latérale, et (ii) la configuration mixte longitudinale et latérale, appelée seulement mixte dans la suite par soucis de simplification (figure II-13). Les mesures effectuées dans le cas des deux configurations ont montré que la contribution latérale au flux de gaz peut être négligée dans le cas d'un montage mixte, essentiellement en raison des dimensions typiques de nos échantillons, avec un rapport supérieur à 15 entre le diamètre et l'épaisseur ; c'est ce dernier montage qui sera utilisé pour tous nos essais.

Les essais ont été conduits sur des échantillons réalisés avec du matériau d'anode, avant et après réduction de NiO, et présentant des taux de porosité différents. Les poudres de zircone stabilisée (Tosoh, Japon) et d'oxyde de nickel (Novamet, USA) (50:50% en masse) ont été préparées de la même manière que précédemment. Toutefois, dans le but de favoriser une forte porosité et une percolation plus aisée du nickel après frittage et réduction, nous avons tenté ici de générer une microstructure hiérarchique en interrompant le broyage afin de conserver des agglomérats de taille significative, l'idée étant d'obtenir in fine un réseau de pores et de nickel s'appuyant sur un squelette de gros grains d'YSZ.

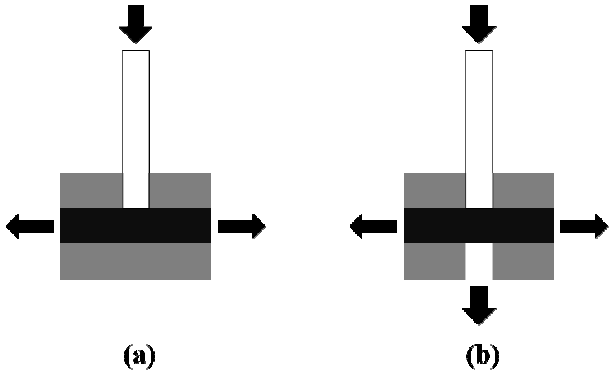


Figure II-13. Configurations (a) latérale et (b) mixte, longitudinale et latérale, du montage de mesure de R_P : dans chaque cas la direction des flux de gaz est indiquée. La pression P est appliquée en haut.

Une telle structure doit favoriser la conduction électronique et limiter les surtensions de concentration, mais doit aussi être finement contrôlée car a priori pas très favorable à une forte

augmentation de la densité de TPB. Différents pourcentages volumiques de graphite ont été explorés : 0, 15, 20 et 25% par rapport au volume du mélange de poudres. L'ensemble a été ainsi compacté et pressé à froid par pressage uniaxial. Les pastilles obtenues, de 1,5 mm d'épaisseur et de 25 mm de diamètre, ont ensuite été frittées à 1350°C dans l'air pendant trois heures. La porosité du matériau composite NiO-YSZ a été mesurée par porosimétrie au mercure, puis par l'application d'outils numériques morphologiques (analyse d'images) à des micrographies obtenues au microscope électronique à balayage (MEB FEG FEI Nova NanoSEM 450). Les échantillons observés au MEB ont été imprégnés dans une résine époxy, puis polis. Les images numériques ont été segmentées, pour isoler les pores et en calculer la fraction volumique, à l'aide du progiciel MATLAB. Une moyenne de quinze micrographies MEB a été enregistrée pour chaque échantillon, afin d'assurer la fiabilité de l'analyse.

Pour chaque pourcentage volumique de graphite, deux échantillons ont été testés : avant et après l'étape de réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique. Le tableau 3 rassemble les nomenclatures des différents échantillons étudiés en fonction du taux de graphite. Les échantillons avec l'annotation (G) représentent des échantillons non réduits et (B) représente les échantillons réduits. La réduction des échantillons a été effectuée in situ à 700 C dans un mélange formé de 5 vol.% H_2 + 95 vol.% Ar pendant deux heures, sous un débit de gaz maintenu à 140 ml min^{-1} pendant toute la durée du traitement.

3.1.2.2. Résultats et discussion

- Fraction volumique de graphite

Les résultats des mesures de porosité par porosimétrie mercure et analyse d'images sont résumés dans le tableau II-3, et les micrographies MEB des quatre échantillons réduits A1B, A2B, A4B, et A6B sont données figures II-14 et II-15, respectivement. Quoiqu'une tendance générale montrant une augmentation de la porosité en fonction d'un taux croissant de graphite soit relevée dans ce tableau, des différences fortes entre les résultats de porosimétrie au mercure et de l'analyse d'images apparaissent clairement, surtout pour les fortes fractions volumiques. Si la porosimétrie au mercure est connue pour ne pas analyser efficacement les très petits pores, ceux-ci affectent de toutes façons peu les larges fractions volumiques, et cet effet n'est donc probablement pas celui qui contribue le plus à l'incertitude sur nos mesures,

d'autant que cette technique ne permet pas d'accéder à la porosité fermée au contraire de l'analyse d'images sur surfaces polies.

Bien que nos estimations par analyse d'images aient été conduites avec soin, il apparaît cependant probable que la délicate étape de segmentation des différentes phases, particulièrement pour les larges fractions volumiques de pores où l'effet peut être rapidement important, ait sous-estimé la phase poreuse, sans doute en raison d'incertitudes au niveau des interfaces entre la phase solide et la résine, surtout pour les échantillons réduits. On préfèrera s'appuyer dans la suite sur les mesures par porosimétrie mercure, d'autant qu'elles restent très cohérentes dans le tableau II-3 où les matériaux réduits apparaissent bien plus poreux que les non réduits. On pourra s'étonner d'une mesure identique entre A1G et A4G, sans doute liée à de la porosité fermée pour A4G, s'ouvrant lors de la réduction ; la valeur pour A2B (20% en volume) inférieure à celle pour A1B (24% en volume) n'est pas comprise encore à ce stade, et relève sans doute des incertitudes énoncées plus haut.

Pour nous affranchir de cette incertitude, il nous a paru plus raisonnable de présenter les résultats en fonction de la fraction volumique de graphite dans les pastilles crues avant frittage, toutes choses étant égales par ailleurs, un pourcentage volumique étant in fine plus parlant qu'un pourcentage massique pour ce qui concerne des mesures liées à la porosité.

Tableau II-3. Analyses microstructurales des échantillons.

Echantillons/Graphite	A1G **0%**	A1B **0%**	A2G **15%**	A2B **15%**	A4G **20%**	A4B **20%**	A6G **25%**	A6B **25%**
Porosité par porosimétrie Hg (vol. %)	15	24	17	20	15	48	40	55
Porosité par analyse d'images (vol. %)	-	24,0	-	23,0	32,5	30,6	33,1	33,1
Diamètre moyen des pores (µm)	1,5	2,8	2,5	2,4	2,9	3,6	4,0	4,4

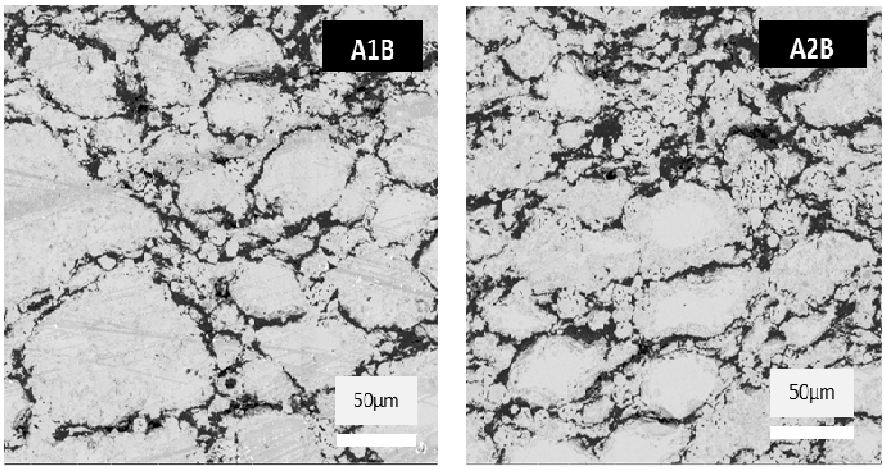


Figure II-14. Micrographies MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés des échantillons à 0 vol.% (A1B) et 15 vol.% (A2B) de graphite.

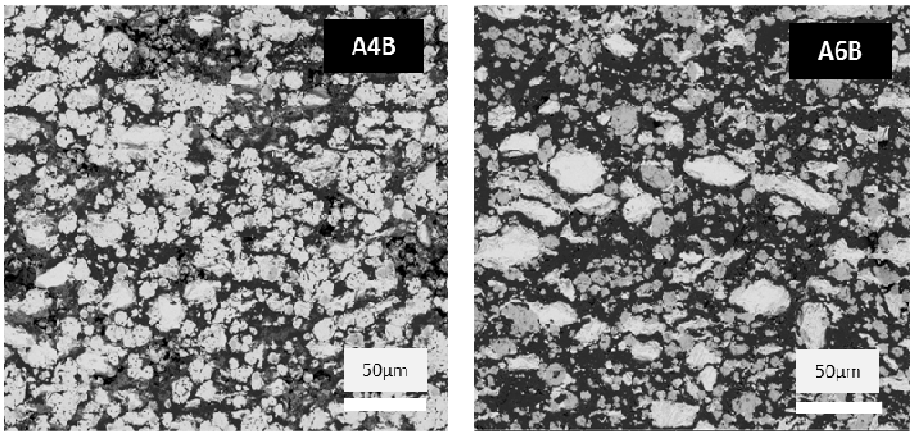


Figure II-15. Micrographies MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés des échantillons préparés avec 20 vol.% (A4B) et 25 vol.% (A6B) de graphite, respectivement.

Concernant la microstructure, notons que, pour les mêmes temps de broyage, les agglomérats (les agglomérats sont devenus agrégats après frittage) ont été plus érodés avec l'augmentation de la quantité de graphite introduite. On remarque que l'échantillon NiO-YSZ avec 15% en volume de graphite présente une structure assez proche de celle de l'échantillon A1B mais plutôt formée de plus petits agrégats. D'autre part, la pastille compactée préparée avec 20% en volume de graphite présente une microstructure similaire à celle correspondant à 25% en volume de graphite, mais avec une réduction importante de la taille des agrégats et une augmentation drastique de la porosité dans ce cas-là. En tout état de cause et comme anticipé, les microstructures présentent toutes une structure « hiérarchique », avec un squelette d'agrégats de taille importante sur lequel s'appuient les réseaux de pores et de nickel.

- Nature du gaz de perméation

Les mesures expérimentales de perméation des gaz dans des échantillons d'anode à différents taux de porosité ont été réalisées à température ambiante avec différents gaz : Air, O_2, N_2, H_2 (sec et humidifié (3% H_2O)). Les flux de gaz varient de 0 à 140 mL min^{-1}.

En premier lieu, deux campagnes de mesures de perméation sur le montage décrit plus haut ont été menées en collaboration avec I. Genov de l'IEES, afin d'analyser la viscosité dynamique d'un mélange N_2:H_2 à ratio variable, ainsi que celle du dihydrogène, humidifié à 3% ou non. Ces études font sens dans la mesure où l'azote est souvent associé au fonctionnement d'une pile en tant que gaz porteur, et le dihydrogène est systématiquement associé à l'eau dans l'anode d'une pile en fonctionnement. Sans surprise, la figure II-16(a) montre sans ambiguïté que l'augmentation en poids moléculaire du mélange associée à un taux croissant d'azote conduit à une augmentation linéaire de R_P, et donc de la viscosité dynamique du mélange N_2:H_2, ou en d'autres termes à une diminution de la perméabilité du milieu en regard de ce mélange gazeux. D'autre part, la figure II-16(b) montre que la perméabilité de l'anode pour le dihydrogène sec n'est pas affectée par l'augmentation du débit de gaz, ce qui veut dire qu'il y a relation linéaire entre ce débit et la pression P, ce qui est cohérent avec une loi de Darcy dans sa forme la plus simple, pour un écoulement en régime stationnaire, pour un fluide incompressible ; le dihydrogène étant évidemment compressible, notre interprétation est que la porosité des échantillons est telle que le dihydrogène circule totalement et librement en régime de Darcy sans aucune contrainte pouvant générer un gradient de pression et une perte en ligne. On notera aussi, sur cette même figure, que la présence d'humidité dans le dihydrogène affecte la perméation (la résistance R_P est supérieure au cas du dihydrogène sec) de celui-ci dans l'anode poreuse ; cet effet est légèrement moins marqué pour des flux de gaz importants (légère baisse de R_P), mais cet effet reste très faible.

Si l'effet de l'humidification du dihydrogène, en affectant sa perméation dans l'anode, est intuitivement compréhensible (diminution du libre parcours moyen en raison d'un poids et d'un encombrement moléculaires plus importants, et d'une probabilité de collision plus forte), les mesures plus favorables à haut débit sont assez déroutantes : l'extrapolation des droites sur la figure II-16(b) pour des débits plus importants semble indiquer qu'il existe un débit, où s'intersecteraient les deux courbes, pour lequel les propriétés de perméation du mélange humidifié seraient équivalentes à celles du dihydrogène sec (même R_P). On constate donc que

la perméabilité de l'anode pour le dihydrogène humidifié est meilleure quand on augmente le débit de gaz ; cet effet n'est pas compris, même si l'on peut spéculer sur un possible mécanisme lié à l'hydrophobie de la zircone yttriée de l'anode, renforçant la diffusion du gaz, considération qui ne rend pas aisément compte d'un effet moins marqué à faible débit, mais qui apparaît bénéfique s'il persiste lors du fonctionnement réel d'une anode. Notons toutefois que, au contraire des liquides, la viscosité d'un gaz augmente avec la température (en $T^{1/2}$, si T est la température), ce qui peut contrecarrer l'effet précédent. En tout état de cause, le comportement du dihydrogène humidifié n'apparaît pas suivre une loi de Darcy dans sa plus simple expression, comme on le relève pour le dihydrogène sec.

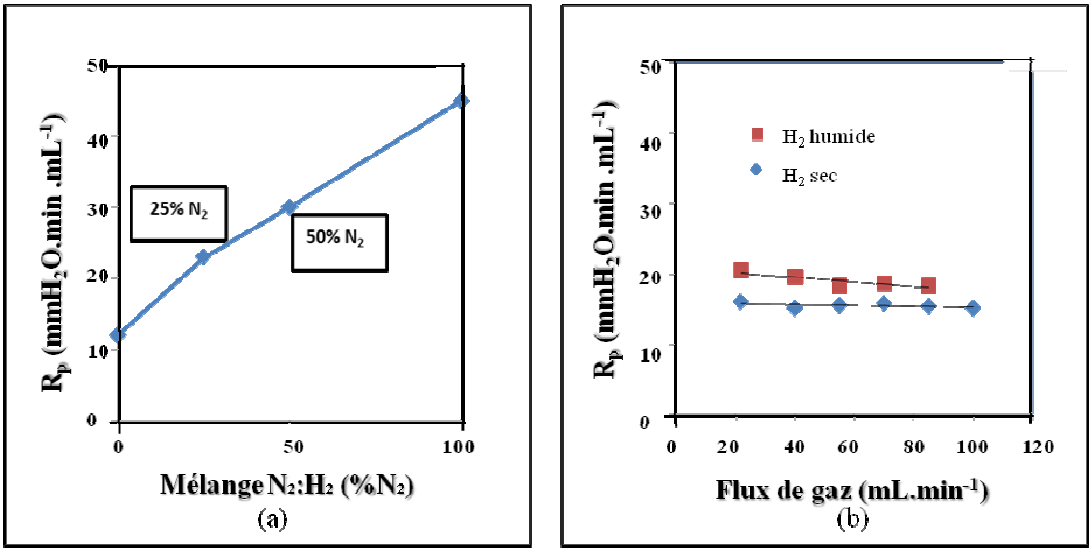


Figure II-16. Variation de la perméabilité en fonction (a) du taux de diazote et (b) de l'humidification à 3% de dihydrogène.

En second lieu, la perméation de différents gaz d'intérêt (dihydrogène, azote, air, oxygène) a été évaluée en fonction de la porosité pour les échantillons réduits A1B, A2B, A4B et A6B. Les résultats sont présentés en fonction du taux de graphite dans le tableau II-4 suivant. Hormis les mesures pour 15% en volume de graphite, sur lesquelles nous reviendrons, globalement l'on retrouve bien une perméabilité (resp. R_P) croissante (resp. décroissante) pour des taux croissants de graphite, et donc pour une porosité croissante de l'anode, cette perméabilité diminuant pour les poids moléculaires croissants des gaz analysés.

Tableau II-4. Evolution de la résistance R_P (mm H_2O min ml^{-1}) en fonction du taux de graphite pour différents gaz.

	(H_2)	**(N_2)**	**(Air)**	**(O_2)**

R_p (A1B : 0% graphite)	12	27	29	32
R_p (A2B : 15% graphite)	19	55	59	64
R_p (A4B : 20% graphite)	5	12	12	13
R_p (A6B : 25% graphite)	4	10	11	12

Concernant les mesures de R_P pour l'échantillon A2B fabriqué avec 15% en volume de graphite, la comparaison avec les mesures réalisées avant réduction (matériaux A2G, voir tableau II-5) montre qu'il y a probablement eu un problème expérimental pour ce matériau précis, puisque les valeurs de R_P avant réduction sont inférieures à celles après réduction, ce qui ne rend pas compte d'une augmentation de la porosité due à la diminution du volume associé à la réduction de NiO. En outre, que ce soit avant ou après réduction, les valeurs de R_P sont toutes supérieures à celles mesurées pour l'échantillon A1B, échantillon élaboré sans porogène, donc a priori fortement moins poreux que A2G ou A2B ; de plus, si la hiérarchie est préservée concernant la porosité mesurée par porosimétrie au mercure entre A1G et A2G (resp. 15 vol.% et 17 vol.%, cf. tableau II-3), elle ne l'est en revanche plus pour les échantillons A1B et A2B (resp. 24 vol.% et 20 vol.%), même si la réduction de l'échantillon élaboré avec 15% en volume de graphite conduit à une augmentation de la porosité mesurée (17 vol.% pour A2G, 20 vol.% pour A2B) ; cette inversion de hiérarchie entre A1B et A2B est aussi observée par la mesure de la porosité par analyse d'images.

Il est donc difficile de déterminer l'origine de ces incohérences, même si de fortes suspicions militent pour un problème de frittage ayant pour conséquence une densification anormalement forte de A2G, et donc de A2B. Notons que lors de la réduction des échantillons A2G et A6G, qui donneront A2B et A6B, on a constaté une diffusion de nickel sur la sole du four, ce qui induit que la quantité finale de nickel dans ces échantillons est moins élevée que prévu, diffusion qui a pu, dans une certaine mesure, participer peut-être au colmatage de quelques pores. Ceci est purement spéculatif, n'a pas été prouvé, et ne répond de toutes façons pas au fait que, même non réduit, la perméabilité de A2G est inférieure à celle de A1B. Pour des raisons pratiques, les essais de perméation étant réalisés en Bulgarie, les mesures pour l'échantillon A2B n'ont pu être reproduites. On ne considèrera donc pas dans la suite les valeurs associées à cet échantillon.

Tableau II-5. Résistance R_P (en mm H_2O min ml^{-1}) avant et après réduction pour le matériau fritté avec 15% en volume de graphite.

	Avant réduction (A2G)	**Après réduction (A2B)**

(H_2)	15	19
(N_2)	37	55
(Air)	37	59
(O_2)	46	64

Les résultats sont repris sur la figure II-17, et sont enrichis des valeurs de R_P pour les matériaux non réduits, ainsi que des valeurs associées à la perméation d'un gaz supplémentaire, l'argon. La figure est représentée en fonction du poids moléculaire des gaz utilisés pour l'expérience (H_2, N_2, Air, O_2 et Ar). Hormis l'incohérence déjà relevée pour l'échantillon A2B, la hiérarchie des tendances est globalement satisfaisante, les résultats montrant une augmentation de la perméabilité pour des taux croissants de porogène et pour des gaz de poids moléculaires décroissants ; ils montrent enfin que la réduction des échantillons s'accompagnent d'une augmentation de la perméabilité, à part pour A2B comme noté précédemment, mais aussi dans une beaucoup moindre mesure pour l'échantillon A6B dont la perméabilité est très légèrement inférieure à celle de A6G.

S'il est intuitif que la perméabilité d'un milieu poreux diminue avec la viscosité du fluide qui le traverse, et donc avec la diminution du libre parcours moyen qui lui-même diminue avec le poids moléculaire du gaz, l'interprétation de la rupture systématique de pente à fort poids moléculaire n'est pas immédiate. Cette rupture est d'autant plus violente que l'échantillon est dense. Pour les échantillons très poreux (A4G, A4B, A6G, A6B), l'effet est clairement visible pour l'argon, et ne l'est pas pour les autres gaz (H_2, N_2, Air, O_2). Si l'on excepte le cas du matériau A2(G et B), sujet à caution comme relevé précédemment, dépendant de la façon dont est interpolée la courbe, la rupture apparaît légèrement visible dès le poids moléculaire de l'air, puis extrêmement franche pour l'argon. Les mesures, pour les forts poids moléculaires, typiquement pour l'argon, ne suivent pas la linéarité d'une loi de Darcy simplifiée ; dans ce cas, peut-être faut-il considérer que la gravité joue un rôle et commence à affecter la perte de charge, et ne pas négliger le terme $\rho\underline{g}$ de l'équation 34 ? Mais si c'était le cas, alors que l'effet devrait être beaucoup plus significatif pour les fortes perméabilités du milieu, puisqu'alors le premier terme de la loi de Darcy serait rendu plus petit : ce qui ne semble pas être observé sur la figure II-17.

Si l'on considère la nature des gaz eux-mêmes, l'argon se différencie des autres car c'est la seule molécule qui soit monoatomique, alors que les autres sont diatomiques. La molécule d'argon en mouvement présente donc trois degrés de liberté, et les autres en présentent cinq

(position et rotation) si l'on exclut les degrés de liberté de vibration. Le cas de l'air peut être un peu plus complexe, car outre l'azote et le dioxygène, sans doute contient-il de l'eau dont la molécule, non linéaire, présente six degrés de liberté ; mais l'air étant majoritairement constitué d'azote et de dioxygène, on considérera qu'il se caractérise par des molécules diatomiques à cinq degrés de liberté, position et rotation. Chacun de ces degrés de liberté participe à l'énergie interne du système en stockant $\frac{1}{2}k_B \times T$; il s'ensuit que les molécules monoatomiques, telles que l'argon, peuvent stocker $\frac{3}{2}k_B \times T$, et les molécules diatomiques $\frac{5}{2}k_B \times T$ (les molécules non linéaires et plus complexes, $3k_B \times T$). Si nous faisons l'hypothèse que, lors d'un choc par exemple, cette énergie est intégralement transformée en énergie cinétique de translation (voir équation 24 pour une molécule monoatomique), potentiellement la vitesse que peut prendre une molécule diatomique ($\sqrt{5k_B \times T/m}$) est supérieure à celle que peut prendre une molécule monoatomique ($\sqrt{3k_B \times T/m}$). Si le régime d'écoulement suit une loi de Darcy, ce gain de vitesse pour les molécules diatomiques ne contribue pas significativement à une augmentation de pression (peu de collision avec les parois des pores), et peut affecter positivement le libre parcours moyen du gaz qui peut alors s'écouler plus rapidement dans le matériau d'anode que les gaz monoatomiques, d'autant plus que la porosité est forte. Quand la porosité est très faible (matériau A1G), la rupture de pente est beaucoup moins brutale, et le comportement différencié des diverses natures de gaz s'estompe, ce qui peut s'interpréter comme un passage au régime de Knudsen, avec des molécules qui interagissent avec les parois des pores dont les dimensions sont devenues plus petites que le libre parcours moyen des molécules, quelles qu'elles soient.

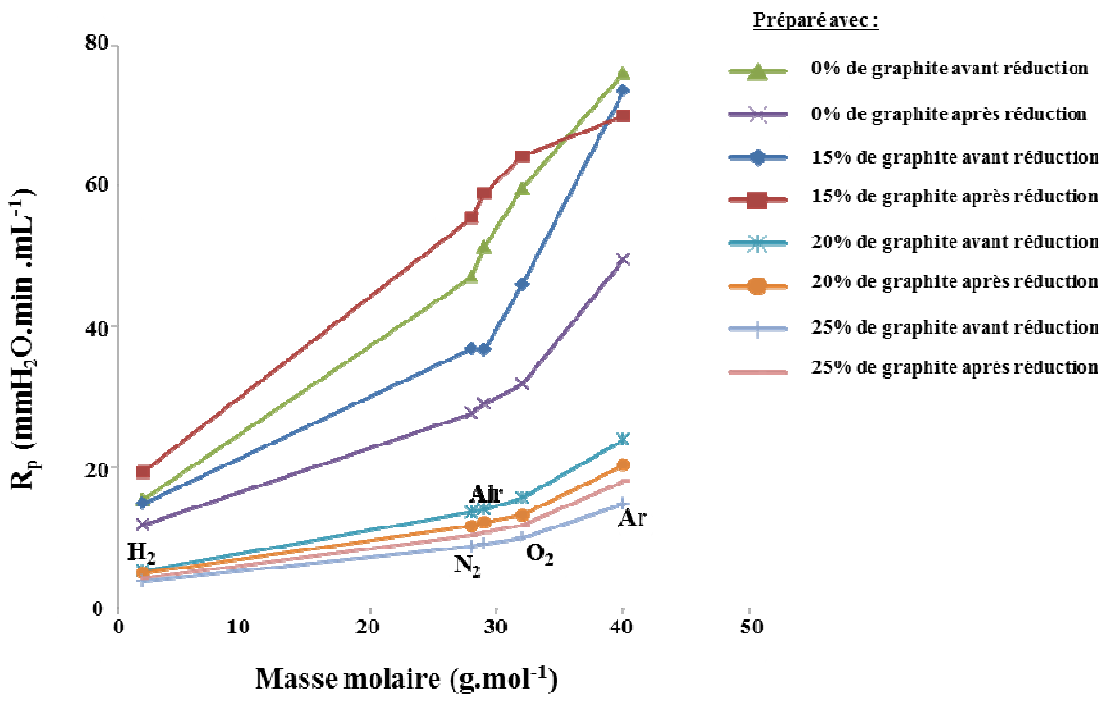


Figure II-17. Corrélation entre la résistance R_P et le poids moléculaire du gaz utilisé pour l'analyse de la perméabilité de divers échantillons d'anode avant et après réduction.

3.2. Effet de la teneur en nickel sur les caractéristiques électriques du cermet

3.2.1. Généralités

Le fonctionnement d'une anode nécessite que les électrons arrachés aux atomes d'hydrogène lors de leur réduction aux TPB s'écoulent aisément jusqu'à la cathode via un circuit extérieur. Malgré de nombreux travaux sur plusieurs décades, la communauté n'a pas trouvé de meilleur matériau que le nickel pour assurer ce circuit de conduction électronique au travers de l'anode, dans la mesure où Ni est stable en atmosphère réductrice, ne réagit pas avec la zircone, présente une activité catalytique significative pour la dissociation du dihydrogène et une conductibilité électrique importante ($14{,}3\times10^4$ S cm^{-1}). La différence de conductibilité électrique avec la zircone (de l'ordre de 10^{-2} S cm^{-1} pour notre zircone yttriée) est telle qu'un réseau de nickel, s'il percole, a peu de chance de limiter le fonctionnement de l'anode. Il n'est pas nécessaire que le conducteur électronique de l'anode permette l'écoulement d'un nombre de charges élémentaires supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui dont la phase ionique est le siège.

Afin de favoriser l'extension des TPB, et donc d'améliorer la densité des sites actifs pour la réaction électrochimique, nous pourrons essayer lors de l'élaboration d'augmenter la tortuosité du réseau de nickel sans avoir à craindre d'en affecter la résistance de façon prohibitive. Comme il n'est évidemment pas question de co-fritter la zircone et le nickel à l'état métallique, l'usage bien rodé est de co-fritter un mélange de poudres de zircone et d'oxyde de nickel, puis de réduire cet oxyde lors de la première opération de la pile, ou bien par un traitement spécifique, comme nous l'avons vu en début de ce chapitre.

Le challenge est alors d'anticiper la diminution de volume, de l'ordre de 5% en volume, associée à cette réduction, sans que le chemin de percolation soit rompu. En première approximation, le seuil de percolation pour un ensemble de sphères confinées dans un espace fermé, quel que soit leur volume, est de 30% en volume. Si l'on assimile nos grains de phases solides ZrO_2 et Ni, ainsi que les pores, à des sphères, alors nos trois phases percolent si chacune d'elles occupe le 1/3 de l'espace. La réalité est un peu plus compliquée, puisque la porosité prend pour origine d'une part les porogènes, qui conduisent à des pores pouvant éventuellement être assimilés à des sphères, et d'autre part les produits organiques composant la part de liquide de la barbotine, qui laissent après frittage une fine porosité de morphologie concave puisque le volume occupé par le liquide est le complémentaire de celui des grains, à l'opposé d'une géométrie sphérique, et pour laquelle le seuil de percolation est beaucoup plus faible. Cette dernière favorise les chemins de diffusion gazeuse tortueux, et donc la densité de TPB, et les premiers le maintien des pressions partielles de gaz au sein de l'électrode.

La problématique est donc ici d'identifier, à partir de la composition de la barbotine « standard » proposée dans les tableaux II-1 et II-2, et dont on essayera de ne pas trop s'écarter, le taux de nickel minimum conduisant, avec une bonne marge de sécurité, à une conductibilité électronique suffisante compatible globalement avec une bonne frittabilité, des conditions thermo-élastiques cohérentes entre composants, une bonne densité de TPB et une porosité apte à un bon écoulement du dihydrogène humidifié, si possible en régime de Darcy, typique d'une anode en fonctionnement. Comme très souvent en science des matériaux, certains de ces réquisits requièrent des solutions antagonistes, par exemple sur la fraction volumique de Ni, sur la tortuosité des différentes phases, sur la taille et la fraction volumique des pores etc. Et comme très souvent, on cherchera une solution de bon compromis qui assurera en priorité l'intégrité du composant.

3.2.2. Conditions expérimentales des mesures de conductibilité électronique

Les mesures de conductibilité électronique ont été réalisées sur des échantillons d'anode réduits dans une configuration « quatre points » à température ambiante. Ainsi, trois cermets d'anode ont été préparés avec des teneurs massiques différentes en oxyde de nickel par rapport à la poudre céramique totale, selon des rapports NiO:YSZ = 50:50 (soit 46,7:53,3 en vol.%, soit 34,5:65,5 en vol.% pour Ni:YSZ après réduction), 60:40 (soit 56,8:43,2 en vol.%, soit 44,1:55,9 en vol.% pour Ni:YSZ après réduction) et 70:30 (soit 67,2:32,8 en vol.%, soit 55,1:44,9 en vol.% pour Ni:YSZ après réduction) (voir tableau II-6).

De la même manière qu'au paragraphe 2, les poudres d'oxyde de nickel (Novamet, USA) et de zircone yttriée (Tosoh, Japon) ont été broyées au broyeur planétaire pendant trois heures, afin de se rapprocher au mieux des conditions de préparation des bandes d'anode composite coulées et de leur microstructure. Les échantillons ont ensuite été pressés à froid, puis frittés à 1350°C pendant 3h et réduits à 700°C pendant 2h sous 5 vol.% H_2 + 95 vol.% Ar. Les résultats de l'étude de l'impact de la teneur de nickel sur la conductibilité a été menée sur les échantillons réduits élaborés avec 30% en volume de graphite.

Tableau II-6. Conversion des fractions massique et volumique de la phase solide conductrice des matériaux d'anode utilisés pour les mesures de conductibilité électronique.

	Avant réduction				**Après réduction**			
Composition	**wt.% NiO**	**wt.% YSZ**	**Vol.% NiO**	**Vol.% YSZ**	**wt.% Ni**	**wt.% YSZ**	**Vol.% Ni**	**Vol.% YSZ**
1	50	50	46,7	53,3	44,0	56,0	34,5	65,5
2	60	40	56,8	43,2	54,1	45,9	44,1	55,9
3	70	30	67,2	32,8	64,7	35,3	55,1	44,9

Les résultats présentés sur la figure II-18 pour les trois matériaux montrent globalement une augmentation de la conductibilité électrique σ avec l'augmentation de la teneur en nickel. A faible courant, inférieur à 10^{-4} A, on retrouve indirectement la loi d'Ohm avec une proportionnalité entre la conductivité et le courant ($\sigma = \frac{1}{u} \times \frac{l}{S} \times i$), ce facteur de proportionnalité, constant pour un matériau avec un rapport fixé de NiO, étant lui-même inversement proportionnel à une tension u, avec l et S la longueur et la section d'un cylindre équivalent de même résistance que le réseau de Ni, ces dimensions étant évidemment

différentes d'un taux de Ni à l'autre. Cette tension est de l'ordre de $1{,}8\times10^{-7}$ (l/S) V pour NiO:YSZ = 70:30 en wt.%, $2{,}9\times10^{-7}$.(l/S) V pour NiO:YSZ = 60:40, et 45×10^{-7} (l/S) V pour NiO:YSZ = 50:50. Sans préjuger des valeurs relatives de l/S, dont on pense qu'elles ne doivent pas varier énormément d'un matériau à l'autre, la hiérarchie observée est logique puisque la chute de potentiel est d'autant plus forte que la résistance est forte (resp. conductibilité faible), ce qui a bien sûr lieu pour des taux décroissant de Ni.

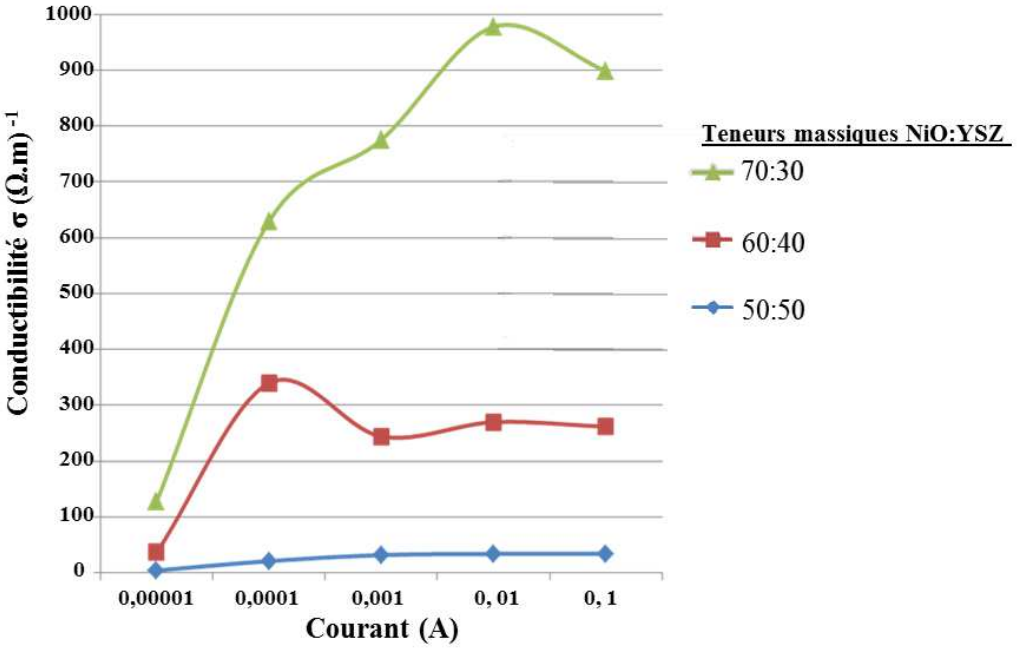


Figure II-18. Conductibilité électrique en fonction du courant pour différents taux de nickel et élaboré avec 30% en volume de graphite.

Pour de plus forts courants, au-delà de 10^{-4} A, on constate que la linéarité est perdue, probablement due à l'échauffement par effet Joules qui affecte la conductibilité électronique. La hiérarchie est cependant préservée, sans doute parce que la chaleur est mieux dissipée pour les forts taux de nickel, mécanisme auquel la zircone ne contribue absolument pas, étant un isolant thermique très efficace, d'autant plus qu'elle est stabilisée avec un cation hétérovalent comme l'yttrium. On constate que les variations de la conductibilité pour le cermet présentant un taux en poids équivalent de NiO et de YSZ (50:50) sont faibles, quasi-horizontales pour les courants supérieurs à 10^{-3} A, et que son niveau est de l'ordre de 20 à 30 S m^{-1} (soit 2 à 3×10^{-1} S cm^{-1}), ce qui est typiquement 1 ordre de grandeur supérieur à la conductibilité de la zircone.

Dans ces conditions, avec l'avantage supplémentaire de peu affecter les caractéristiques thermoélastiques de l'anode (le nickel imposera peu son fort coefficient de dilatation lors du refroidissement après frittage, ou lors de cyclages en fonctionnement), un rapport NiO:YSZ initial en masse de 50:50 apparaît un bon compromis pour le matériau étudié ici et fabriqué avec 30% en volume de graphite. Sur cette base d'un rapport NiO:YSZ initial en masse de 50:50, d'autres fractions volumiques de graphite ont été explorées, et nos essais ont permis d'identifier une composition de barbotine optimale (voir tableaux II-7 et II-8) qui, après la préparation et le traitement thermique calés aux paragraphes 2.2, 2.3 et 2.4, conduit à une microstructure de perméabilité aux gaz et à une conductibilité électronique satisfaisantes pour aborder l'étude de l'architecturation mésoscopique des interfaces dans les chapitres suivants.

Tableau II-7. Meilleure composition de barbotine utilisée.

Matériaux	**NiO**	**YSZ**	**Ethanol**	**PEG**	**Graphite**	**PVB**
Masse (g)	11,5	11,5	17,3	1,0	2,7	4,0
% massique	24,0	24,0	36,0	2,1	5,6	8,3

Tableau II-8. Fractions massiques et volumiques de phases solides dans les anodes crues.

Matériaux	**% massique**	**% volumique**
NiO	44,8	35,0
YSZ	44,8	39,9
Graphite	10,5	25,1

4. Conclusion

Le but de ce chapitre était d'identifier une composition de barbotine conduisant à une microstructure d'anode idéale permettant d'aborder la structuration mésoscopique des interfaces. Il est important que les caractéristiques microstructurales du matériau d'anode soient bonnes afin que l'effet de l'architecturation aux interfaces électrolyte/électrode soit clairement visible et interprétable.

A partir d'une composition d'anode « standard », mise au point en routine au laboratoire, nous avons dans ce chapitre fait le choix d'un porogène, d'un ajustement de la composition initiale de la barbotine en fonction de ce porogène ainsi que du traitement thermique de déliantage, de craquage du porogène et de frittage associé. Un effet de microstructure « hiérarchique » a été recherché en permettant la rémanence d'agrégats dans la microstructure afin de favoriser le

confinement de NiO, et donc de la percolation du réseau de nickel dans la microstructure finale.

L'effet du taux de porogène sur le développement de la porosité a été évalué par porosimétrie au mercure et par analyse d'images enregistrées au MEB. Une expérience non conventionnelle de mesure de perméabilité de gaz a été mise en œuvre, et l'on a tenté d'établir un lien formel entre les propriétés d'écoulement d'un gaz dans notre anode poreuse, la nature de la molécule de gaz, le taux de porogène initial et le traitement de réduction de NiO. Si l'on excepte un probable incident de frittage non identifié pour l'une des compositions, on constate bien que la perméabilité d'un gaz augmente avec le taux de porogène et la réduction de NiO, et donc avec la porosité. Elle diminue quand le poids moléculaire du gaz augmente, ce qui est interprété comme une diminution du libre parcours moyen affectant la viscosité du gaz. Un possible effet bénéfique de l'humidification du dihydrogène a été détecté, ainsi qu'un abaissement de la perméabilité pour un gaz monoatomique. Ce dernier point a été attribué à une capacité moindre des gaz monoatomiques à stocker de l'énergie thermique, en fonction des degrés de liberté de la molécule, dont l'énergie cinétique de translation et le libre parcours moyen sont affectés par rapport aux gaz polyatomiques. Cet effet s'estompe pour les faibles porosités, ce que nous interprétons comme une possible transition entre un régime de Darcy et un régime de Knudsen. Cette étude est complétée par une évaluation de la capacité du réseau de nickel formé à partir de NiO à transférer les charges arrachées à l'hydrogène vers un circuit extérieur, à savoir sa percolation, sa tortuosité et sa géométrie globale au travers d'un simple essai de conductibilité électronique à froid, pour différents taux de nickel et de porogène. Ces divers essais ont permis d'identifier une composition de barbotine et un traitement de celle-ci aboutissant à une microstructure satisfaisante en termes de porosité et de conduction électronique, différant finalement assez peu de la composition originelle.

5. Références bibliographiques

[1] Atkinson A, Kilner J, Skinner S, Brandon N, Brett D. Fuel Cells: Intermediate temperature solid oxides. Encyclopedia of inorganic chemistry. **2011**

[2] Mukhopadhyay M, Mudkhopadhyay J, Das Sharma A, Basu R.N. In-situ patterned intra-anode triple phase boundary in SOFC electroless anode: an enhancement of electrochemical performance. International Journal of hydrogen energy 3-6. **2011**; 7677-7682

[3] Guillotin F. Elaboration de membranes conductrices ioniques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène. Limoges; **2001**

[4] Shi J. Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications. Journal of Materials Science 34. **1999**; 3801-3812

[5] Gregorova E, Pabst W, Bohacenko I. Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. Journal of the European Ceramic Society 26. **2006**; 1301-1309

[6] Hu J, Lü Z, Chen K, Huang X, Na A, Du X et al. Effect of composite pore-former on the fabrication and performance of anode-supported membranes for SOFCs. Journal of membrane science 318(1-2). **2008**; 445-451

[7] Lee J.H, Heo J.W, Lee D.S, Kim J, Kim G.H, Lee H.W et al. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. Solid State Ionics 158(3-4). **2003**; 225-232

[8] Haslam J, Pham A, Chung B, DiCarlo J, Glass R. Effects of the use of pore former on performance of an anode supported solid oxide fuel cell. J. Am. Ceram. Soc. 88(3). **2005**; 513-518

[9] Clemmer R.M, Corbin S. Influence of porous composite microstructure on the processing and properties of solid oxide fuel cell anodes. Solid State Ionics 166. **2004**; 251-259

[10] Chen K, Lü Z, Ai N, Huang X, Zhang Y, Xin X et al. Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power sources 160. **2006**; 436-438

[11] Sanson A, Pinasco P, Roncari E. Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. 1221-6. J. Eur. Ceram. Soc. 28. **2008**; 1221-1226

[12] Kim M, Lee J, Han J. Fabrication of anode support for solid oxide fuel cell using zirconium hydroxide as a pore former. J. Power Sources 196. **2011**; 2475-2482

[13] Boaro M, Vohs J, Gorte R. Synthesis of highly porous yttriastabilized zirconia by tape-casting methods. J. Am. Ceram. Soc. 86. **2003**; 395-400

[14] Zhu W, Deevi S. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering A362. **2003**; 228-239

[15] Rice R. Evaluating porosity parameters for porosityproperty relations. J. Am. Ceram Soc. 76. **1993**; 1801-1808

[16] Messing G, George Y, Onoda J. Inhomogeneity-packing density relations in binary powders. J. Am. Ceram. Soc. 61(7-8). **1978**; 363-366

[17] Dees D, Claar T, Easler T, Fee D, Mrazek F. Conductivity of porous Ni/ZrO_2-Y_2O_3 cermets. J. Electrochem. Soc. **1987**; 2141-2146

[18] Julian A. Elaboration par coulage en bande et cofrittage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances. Limoges; **2008**

[19] Myung J.H, Ko H.J, Park H.G, Hwana M, Hyun S.H. Fabrication and characterization of planar-type SOFC unit cells using the tape-casting/lamination/co-firing method. International Journal of Hydrogen Energy 3-7. **2012**; 498-504

[20] Chang Q, Wang X, Zhou J, Wang Y, Meng G. A new method to analysis the co-sintering of NiO/YSZ-YSZ coating. Advanced Materials Research 156-157. **2011**; 262-265

[21] Wang Y, Walter M, Sabolsky K, Seabaugh M. Effects of powder sizes and reduction parameters on the strength of Ni-YSZ anodes. Solid State Ionics 177. **2006**; 1517-527

[22] Cai Q, Claire S.A, Brandon N. Modelling the 3D microstructure and performance of solid oxide fuel cell electrodes: Computational parameters. Electrochimica Acta 56. **2011**; 5804-5814

[23] Virkar A., Chen J, Tanner C.W, Kim J.W. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 131(1-2). **2000**; 189-198

[24] Shikazono N, Sakamoto Y, Yamaguchi Y, Kasagi N. Microstructure and polarization characteristics of anode supported tubular solid oxide fuel cell with co-precipitated and mechanically mixed Ni-YSZ anodes. Journal of Power Sources 193. **2009**; 530-540

[25] Williford R, Chick L. Surface diffusion and concentration polarization on oxide-supported metal electrocatalyst particles. Surface Science 547. **2003**; 421-437

[26] He W, Lv W, Dickerson J.H. Gas transport in Solid Oxide Fuel cells. Springer. **2014**

[27] He W, Zou J, Wang B, Vilayurganapathy S, Zhou M, Lin X et al. Gas transport in porous electrodes of solid oxide fuel cells: A review on diffusion and diffusivity measurement. Journal of Power sources 237. **2013**; 64-73

[28] hydrogen.physik.uniwuppertal.de/hyperphysics/hyperphysics/hbase/kinetic/menfre.htm. Mean Free Path, Molecular Collisions

Chapitre III – Modélisation des performances des cellules à interface(s) architecturée(s)

SOMMAIRE

1. Introduction 83
2. Présentation du modèle numérique micro- et macroscopique 83
   2.1. Hypothèses du modèle 83
   2.2. Modèle de transfert de charges (ions et électrons) 84
      2.2.1. Modèle de transfert des ions 84
      2.2.2. Modèle de transfert des électrons 85
   2.3. Modèle de transport de masse (gaz) 86
      2.3.1. Modèle de Stephan-Maxwell 86
      2.3.2. Modèle « Dusty-Gas » (MDG) 88
   2.4. Modèle électrochimique 89
3. Modélisation, géométries et résultats 93
   3.1. Modélisation en 2D 93
      3.1.1. Géométries 93
      3.1.2. Résultats 94
   3.2. Modélisation en 3D 97
      3.2.1. Géométrie 97
      3.2.2. Résultats 98
         3.2.2.1. Effet du motif sur la pression partielle des gaz 100
         3.2.2.2. Effet du motif sur les surtensions d'activation 102
         3.2.2.3. Effet du motif sur les surtensions de concentration 103
         3.2.2.4. Effet du motif sur la distribution des courants d'échange 105
         3.2.2.5. Effet du motif sur la courbes i/v 107
   3.3. Optimisation de la gométrie de l'interface cubique 107
4. Conclusion et faisabilité expérimentale 109
5. Références bibliographiques 113

1. Introduction

Les travaux de ce chapitre s'appuient sur une modélisation de l'effet de l'augmentation de la surface de contact entre cathode et électrolyte sur les performances électriques d'une SOFC par F. Delloro *et al* [1]. Cet effet étant significativement bénéfique, nous chercherons ici à l'optimiser en relation avec les capacités expérimentales de mise en forme des cellules disponibles au Centre des Matériaux. Pour cela, la conception d'une interface anode/électrolyte ayant une forme géométrique particulière est étudiée dans le cas d'une cellule de type SOFC en configuration anode support. La démarche consistera à identifier par modélisation la géométrie de l'interface électrolyte/anode conduisant à des performances maximales, puis à mettre en œuvre une séquence de procédés de mise en forme apte à conduire au plus près à cette géométrie optimale dont on évaluera in fine les propriétés électriques. La partie modélisation de l'étude s'appuiera sur la méthode des éléments finis. Cette méthode permet de résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles. La solution ainsi obtenue est une fonction définie dans un domaine, pour des conditions aux limites données. Ce chapitre présente en premier lieu les hypothèses simplificatrices du modèle numérique, puis, en deuxième lieu, le modèle adopté pour chacun des aspects suivants : le transfert de charges, le transport de masse (gaz) et le domaine électrochimique.

On utilisera le logiciel COMSOL Multiphysics® qui permet de mettre en œuvre des outils de maillage automatique et semi-automatique, dont le maillage tétraédrique libre et le maillage extrudé. L'algorithme par défaut génère automatiquement un maillage tétraédrique pour les solides.

2. Présentation du modèle numérique micro- et macroscopique

2.1. Hypothèses du modèle

Si ce travail se focalise sur l'interface électrolyte/anode, par symétrie la modélisation proposée rend aussi aisément compte de la géométrie de l'interface électrolyte/cathode. Nous envisagerons donc les deux cas dans ce qui suit, en considérant une anode composite réalisée à partir du matériau d'électrolyte YSZ et de nickel, et la cathode à partir du même matériau YSZ

associé à un oxyde conducteur électronique stable en conditions oxydantes et typique de l'application, le manganite de lanthane substitué au strontium LSM. Afin de faciliter l'étude, le modèle est basé sur les cinq principales hypothèses suivantes :

1- Dans le cas de l'état d'équilibre : les variables sont indépendantes du temps.

2- La température est uniforme (800°C) à travers l'ensemble.

3- Les matériaux sont traités comme des entités homogènes : les conductivités effectives sont utilisées dans le cas des électrodes composites pour modéliser le transport d'ions, d'électrons et des espèces gazeuses.

4- Le potentiel électronique dans l'ensemble des électrodes est constant. Dans l'anode, le potentiel électronique est égal à 0 et le potentiel électronique de la cathode est la tension de fonctionnement de la cellule 'E'. Comme la conductivité électronique du nickel et de LSM est environ quatre ordres de grandeur supérieure à la conductivité ionique d'YSZ à la température d'utilisation [2], la chute du potentiel électronique à travers les électrodes peut ainsi être négligée.

5- L'équation standard de la cinétique électrochimique de Butler-Volmer est appliquée. Les processus comme l'absorption, la dissociation et la migration sont négligés.

2.2. Modèle de transfert de charges (ions et électrons)

2.2.1. Modèle de transfert des ions

La conductibilité ionique de la phase YSZ est donnée par l'équation suivante selon la littérature [3-6] :

$$\sigma_{i,YSZ} = \left(0.00294 \times \exp\left(\frac{10350}{T}\right)\right)^{-1} \tag{35}$$

Dans le cas de l'électrode poreuse, la résistance de la phase YSZ est plus grande en raison de la tortuosité de cette dernière et de la fraction volumique inférieure à celle du matériau dense. Ainsi, on définit une conductivité effective selon l'équation suivante :

$$\sigma_{i,YSZ}^{eff} = \sigma_{i,YSZ} \times \frac{\upsilon_{YSZ}}{\tau_{YSZ}} \tag{36}$$

Où τ_{YSZ} et υ_{YSZ} sont respectivement la tortuosité et la fraction volumique de la phase YSZ dans les électrodes, anode et cathode. Ainsi, le transport ionique dans l'électrolyte et dans les électrodes peut donc être défini par l'équation (37) [7] :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma_{i,YSZ}^{eff} \times \frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\sigma_{i,YSZ}^{eff} \times \frac{\partial u}{\partial y}\right) = B \times i_v \tag{37}$$

Avec u le potentiel ionique et σ_{YSZ} la conductibilité ionique dans YSZ. Le terme $B \times i_V$ traduit le couplage entre le transport ionique et les taux de réactions électrochimiques. B est égal à 0 dans l'électrolyte, -1 dans l'anode et 1 dans la cathode. L'équation (37) a donc la même signification physique que la loi d'Ohm ; cependant, la loi d'Ohm n'est pas exprimée par un courant volumétrique, contrairement à l'équation (37). Ceci montre que le potentiel ionique dans les électrodes est étroitement lié au processus de transfert de charge.

2.2.2. Modèle de transfert des électrons

Les conductivités électroniques du nickel et de LSM sont obtenues par les équations suivantes [7-8] :

$$\sigma_{e,Ni} = 3{,}27 \times 10^4 - 10{,}653 \times T \tag{38}$$

$$\sigma_{e,LSM} = \frac{4{,}2 \times 10^5}{T} \times \exp\left(\frac{-1200}{T}\right) \tag{39}$$

Comme dans tout matériau poreux, les performances électriques sont affectées par la fraction volumique et la tortuosité de la phase conductrice ; on peut ainsi définir des conductibilités effectives d'après les équations suivantes :

$$\sigma_{e,Ni}^{eff} = \sigma_{e,Ni} \times \frac{\upsilon_{Ni}}{\tau_{Ni}} \tag{40}$$

$$\sigma_{e,LSM}^{eff} = \sigma_{e,LSM} \times \frac{\upsilon_{LSM}}{\tau_{LSM}} \tag{41}$$

Où V_{Ni}, V_{LSM}, τ_{Ni} et τ_{LSM} représentent la fraction volumique ainsi que la tortuosité du nickel et de LSM respectivement. Par conséquent, le transport électronique dans les électrodes peut être décrit par l'équation (42).

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma_e^{eff} \times \frac{\partial e}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\sigma_e^{eff} \times \frac{\partial e}{\partial y}\right) = B \times i_v \tag{42}$$

2.3. Modèle de transport de masse

Il existe plusieurs approches permettant de modéliser le transport de masse ou de gaz dans une électrode poreuse.

2.3.1. Modèle de Stephan-Maxwell

Le modèle de Stefan-Maxwell peut être appliqué à n'importe quel multi-système de gaz dépourvu de parois, c'est-à-dire en milieu ouvert. Sa forme mathématique en 1-D pour les mélanges de gaz idéaux est la suivant [9-12] :

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{y_i \times N_j - y_j \times N_i}{C \times D_{i,j}} \tag{43}$$

où y_i est la fraction molaire du composant i, N_i est le flux molaire total du composant i, C est la concentration totale (C = P/RT) et $D_{i,j}$ est le coefficient de diffusion de Stephan-Maxwell qui est strictement applicable sous les conditions de pression constante et de température pour des mélanges de gaz non confinés.

Dans le cas où le mélange gazeux est transporté dans des médias poreux, le coefficient de diffusion est remplacé par un coefficient de diffusion effectif défini selon l'équation suivante [12]:

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{y_i \times N_j - y_j \times N_i}{C \times D_{i,j}^{eff}} \text{, i = 1, 2, …, NC} \tag{44}$$

Avec $$D_{i,j}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times D_{i,j} \tag{45}$$

où ε est la porosité et τ est la tortuosité des pores considérée uniforme.

Une fois appliquée à un mélange de composants binaires A et B, l'équation pour le composant A devient :

$$\frac{dy_A}{dz} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{y_A \times N_B - y_B \times N_A}{C \times D_{A,B}^{eff}} \tag{46}$$

Dans le cas où le modèle prend en considération les interactions entre les gaz et les parois des pores (le rayon des pores est comparable au libre parcours moyen des gaz), l'équation doit décrire une forme d'extension du modèle initial de Stephan-Maxwell comme suit [9-10] :

$$-C \times \frac{dy_i}{dz} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{y_i \times N_j - y_j \times N_i}{C \times D_{i,j}^{eff}} + \frac{N_i}{D_{i,K}^{eff}} \text{, i = 1, 2, …, NC} \tag{47}$$

où $D_{i,K}^{eff}$ est le coefficient effectif de diffusion de Knudsen, qui est calculé par l'équation suivante :

$$D_{i,K}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times \frac{2}{3} \times \left(\frac{8 \times R \times T}{\pi \times M_i} \right)^{1/2} \times r_p \tag{48}$$

Cette équation dérive de la théorie cinétique des gaz, avec M_i le poids moléculaire et r_p le rayon moyen des pores.

2.3.2. Modèle « Dusty-Gaz »

Ce modèle est utilisé pour rendre compte du transport des gaz dans le cas d'une électrode poreuse. Il est considéré comme une extension du modèle de Stephan-Maxwell où la diffusion de Knudsen et les flux visqueux sont pris en considération. Le flux de gaz, dans le cas d'une anode et d'une cathode, peut être écrit selon l'équation suivante :

$$-\nabla x_i - \frac{X_i \times K}{D_{k,Kn}^{eff} \times \mu} \cdot \nabla P = \sum_{j=1, j\neq i}^{n} \frac{X_j \times N_i - X_i \times N_j}{C \times D_{i,j}^{eff}} + \frac{N_i}{D_{k,Kn}^{eff}} \tag{49}$$

Un système binaire d'espèces gazeuses est considéré dans les deux électrodes (H_2-H_2O dans le compartiment anodique, O_2-N_2 dans le compartiment cathodique). Pour chaque espèce de gaz i, l'équation régissant son comportement peut s'écrire comme suit :

$$\nabla \cdot \left(\frac{k_{i,1}}{R \times T} \times \nabla P \right) + \nabla \cdot \left(\frac{k_2}{R \times T} \times \nabla P_T \right) = S_i \tag{50}$$

Cette équation peut être réarrangée afin d'obtenir une équation de conservation de chaque composant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{k_1}{RT} \cdot \frac{\partial P_1}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{k_1}{RT} \cdot \frac{\partial P_1}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{k_2 \times P_1}{RT} \cdot \frac{\partial P_t}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{k_2 \times P_1}{RT} \cdot \frac{\partial P_t}{\partial y}\right) = S_{ct,1} \\ \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{k_3}{RT} \cdot \frac{\partial P_2}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{k_3}{RT} \cdot \frac{\partial P_2}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{k_2 \times P_2}{RT} \cdot \frac{\partial P_t}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{k_2 \times P_2}{RT} \cdot \frac{\partial P_t}{\partial y}\right) = S_{ct,2} \end{array} \right\} \tag{51}$$

où l'indice 1 est utilisé dans le cas de l'anode (H_2, H_2O) et l'indice 2 dans le cas de la cathode (O_2, N_2), R est la constante des gaz parfaits, T la température de fonctionnement, P_i est la pression partielle de l'espèce i, P_T est la pression totale. S_i est la vitesse de consommation ou de production molaire en raison de réactions électrochimiques $S_{H_2} = i_{V,a}/2F$, $S_{H_2O} = -i_{V,a}/2F$, $S_{O_2} = i_{V,c}/4F$, $S_{N_2} = 0$. Les autres paramètres sont donnés comme suit :

$$k_{i,1} = \frac{D_{i,K} \times D_{1,2}}{D_{1,2} + D_m},\ k_2 = \frac{D_{1,K} \times D_{2,K}}{P_T \times (D_{12} + D_m)} + \frac{K}{\mu},\ D_{m,K}^{eff} = x_1 \times D_{2,K}^{eff} + x_2 \times D_{1,K}^{eff} \tag{52}$$

$D_{i,j}^{eff}$ et $D_{i,K}^{eff}$ sont les coefficients de diffusion effectifs dans le cas d'une diffusion binaire et d'une diffusion de Knudsen respectivement, qui peuvent être définis comme suit :

$$D_{i,K}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times D_{i,K}\,,\ D_{i,K}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times \frac{d_p}{3} \times \sqrt{\frac{8 \times R \times T}{\pi \times M_i}} \tag{53}$$

$$D_{i,j}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times D_{i,j}\,,\ D_{i,K}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times \frac{0{,}00143 \times T1.75}{PT \times M12 \times \left(V_1^{1/3} + V_2^{1/3}\right)^2} \tag{54}$$

$$\mu = \frac{\mu_1 \times c_1 \times M_1^{0.5} + \mu_2 \times c_2 \times M_2^{0.5}}{c_1 \times M_1^{0.5} + c_2 \times M_2^{0.5}} \tag{55}$$

$$M_{12} = \frac{2}{M_1^{-1} + M_2^{-1}} \tag{56}$$

où x_i représente la fraction molaire, μ_i la viscosité et M_i la masse moléculaire des espèces gazeuses i, d_p est le diamètre moyen des pores, ε la porosité et τ la tortuosité. V_i est le volume de diffusion d'après Fuller et al. [11]. K est la perméabilité de l'électrode poreuse, évaluée en utilisant la relation de Blake-Kozeny :

$$K = \frac{d_p^2}{72 \times \tau} \times \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \tag{57}$$

$D_{i,K}$ et D_{12} décrivent les diffusivités effectives de Knudsen et de la diffusion binaire, respectivement. Tous les paramètres liés aux gaz peuvent être trouvés dans la littérature, comme dans l'article de Radhakrishnan et al. [9]. Dans des conditions de frittage typiques, le diamètre moyen des pores est de l'ordre de grandeur du diamètre moyen des particules [10]. Ainsi, la valeur du diamètre moyen des particules et des pores est fixée à 2 µm dans le modèle.

2.4. Modèle électrochimique

Les taux des demi-réactions électrochimiques (la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode), sont exprimés par l'équation de

Butler-Volmer [11,12]. Cette équation relie la surtension d'activation à la densité de courant i dans une électrode.

$$i_V = i_{tpb} \times l_{tpb} \times \left[\exp\left(\frac{\beta \times n \times F}{R \times T} \times \eta_{act} \right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta) \times n \times F}{R \times T} \times \eta_{act} \right) \right] \quad (58)$$

Où i_v (A m^{-3}) est le taux de courant réactionnel volumétrique de l'électrode, η_{act} est la surtension d'activation locale. β est le coefficient de transfert égal à 0,5 en supposant que le transfert d'électrons est symétrique. n est le nombre d'électrons participant aux réactions électrochimiques. i_{tpb} est le taux de courant d'échange par unité de longueur de TPB (A m^{-1}), l_{tpb} est la longueur de segments triples par unité de volume dans une électrode (m m^{-3}). Par conséquent, pour l'anode et la cathode, l'équation de Butler-Volmer s'écrit ainsi :

$$i_V = 2 \times i_{tpb} \times l_{tpb} \times \sinh\left(\frac{F}{R \times T} \times \eta_{act} \right) \quad (59)$$

Des équations empiriques peuvent être utilisées pour calculer le taux de courant d'échange i_{tpb} pour chacune des électrodes, respectivement :

$$i_{tpb,anode} = 31{,}4 \times P_{H_2} \quad (60)$$

$$i_{tpb,cathode} = 1{,}10 \times P_{O_2} \quad (61)$$

Les paramètres microstructuraux tels que l_{tpb} et V_{YSZ} peuvent être évalués par une observation en 3D par microtomographie, par exemple par l'intermédiaire de la technique FIB-SEM appliquée à l'électrode poreuse.

Dans un matériau à microstructure bien maîtrisée, la valeur de l_{tpb} est de l'ordre de $1{,}8 \times 10^{12}$ m m^{-3} (voir par exemple [8]). En se basant sur l'équation de Butler-Volmer, la surtension d'activation locale est nécessaire pour atteindre la vitesse de réaction locale. Les surtensions d'activation locales dans l'anode et la cathode sont respectivement définies comme suit :

$$\eta_{act,a} = (\phi_{e,a} - \phi_{YSZ}) - E_a^0 \quad (62)$$

$$\eta_{act,c} = -\phi_{e,c} + \phi_{YSZ} + E_c^0 \tag{63}$$

où ϕ_e est le potentiel électronique, ϕ_{YSZ} le potentiel ionique local dans les électrodes. E_a^0 et E_c^0 représentent respectivement le potentiel d'équilibre de l'anode et de la cathode. Ci-après, le modèle adopté afin de modéliser le potentiel d'équilibre au niveau des électrodes :

$$E_a^0 = -\frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \frac{P_{H_2,tpb}}{P_{H_2O,tpb}} \tag{64}$$

$$E_c^0 = E^{Nernst} + \frac{R \times T}{4 \times F} \times \ln P_{O_2,tpb} \tag{65}$$

Avec les conditions limites suivantes :

$$\phi_{e,a} = 0\,,\ \phi_{e,c} = E \tag{66}$$

La surtension d'activation peut être ainsi écrite :

$$\eta_{act,a} = (e - u) - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \frac{c_{H_2O,tpb} \times c_{H_2,bulk}}{c_{H_2,tpb} \times c_{H_2O,bulk}} = \phi_{e,a} - u - E_a \tag{67}$$

$$\eta_{act,c} = -e + u - \frac{R \times T}{4 \times F} \times \ln \frac{c_{O_2,bulk}}{c_{O_2,bulk}} = E_c - (\phi_{e,c} - u) \tag{68}$$

Où u et e sont utilisés pour représenter les potentiels électronique et ionique aux électrodes respectivement. La tension de fonctionnement de la cellule $E = \phi_{e,a} - \phi_{e,c}$ est fixée à 0,7 V pour toutes les simulations comme condition limite. Les valeurs des différents paramètres de simulation sont données dans le tableau III-1.

Après l'étape de maillage des domaines de simulation, le problème a été résolu pour les cinq inconnues $(u, P_{H_2}, P_{H_2O}, P_{O_2}, P_{N_2})$. Les différentes conditions aux limites sont résumées dans le tableau III-2. Les frontières sont identifiées par les points cardinaux.

Le courant volumétrique i_v (A m^{-3}) représente le taux de réaction. Il est égal au produit de la surface volumétrique S_{TPB} (m^2 m^{-3}) par le courant réactionnel par unité de surface i_{TPB} (A m^{-2}).

$$i_v = i_{tpb} \times S_{tpb} \tag{69}$$

Tableau III-1. Paramètres de simulation.

Paramètres	Valeurs [Unités]
T (température)	800 [°C]
ε (porosité)	Anode : 0.33, cathode : 0.5
V_{YSZ} (fraction volumique)	Anode : 0.33, cathode : 0.25
V_{Ni} (fraction volumique)	0,35
V_{LSM} (fraction volumique)	0,35
τ_{YSZ} (tortuosité)	3
σ^0_{YSZ} (conductivité du massif)	$3{,}34\times10^4 \times \exp(-10300/T)$[S m^{-1}]
σ^{eff}_{YSZ} (conductivité effective)	$\sigma^0_{YSZ} \times V_{YSZ} \times \tau_{YSZ}$
l_{tpb} (longueur des segments TPB)	$1{,}8\times10^{12}$ [m m^{-3}]
d_p (diamètre moyen des particules)	2 [µm]

Tableau III-2. Conditions aux limites : P est la Pression totale, u est le potentiel ionique, e est le potentiel électronique.

	Conditions
Cathode (N)	P = 1 atm (21% O_2 + 79% N_2) ; grad(u) = 0 ; e = 0
Anode (S)	P = 1 atm (97% H_2 + 3% H_2O) ; grad(u) = 0 ; e = E
Tous les côtés (E, W)	Périodique

i_{tpb} est déterminé par deux équations empiriques, en référence au résultat de Nam et al. [13]. L'équation empirique à l'anode et à la cathode résultent respectivement des études de Bieberle et al [14] et de Radhakrishnan et al [9].

$$i_{tpb,a} = \frac{\eta_{act,a}}{1{,}645\times P_{H_2}^{-0,11} \times P_{H_2O}^{-0,67} \times \exp\left(\frac{10212}{T}\right) \times 10^{-4\times\eta_{act,a}}} \tag{70}$$

$$i_{tpb,c} = \frac{R\times T}{4\times F} \times \frac{2\times\sinh\left(\frac{\eta_{act,a}}{R\times T}\right)}{0{,}00136\times P_{O_2}^{-0,25} \times \exp\left(\frac{17401}{T}\right)} \tag{71}$$

Le courant total ainsi produit est ensuite calculé comme une intégrale sur le domaine anodique AV :

$$I_T = \int_{AV} i_V \times dx \times dy \tag{72}$$

Cette valeur a été par la suite normalisée par rapport à la longueur du domaine de la simulation pour enfin obtenir la densité de courant produite par unité de longueur de la pile (A m^{-1}), à savoir $I_{den} = I_T / 2 (D + L)$. Sa valeur représente l'indicateur de performance qui sera utilisé dans l'analyse qui suit.

A noter que les surtensions d'activation et de concentration peuvent être calculées par les équations suivantes dans l'anode :

$$\eta^t_{act,a} = \frac{\int \eta_{act,a} \times i_V \times dV}{\int i_V \times dV} \tag{73}$$

$$\eta^t_{conc,a} = \frac{\int \eta_{conc,a} \times i_V \times dV}{\int i_V \times dV} \tag{74}$$

Avec $\eta^t_{act,a}$ et $\eta^t_{conc,a}$ les surtensions d'activation et de concentration totales dans l'anode, tandis que $\eta_{act,a}$ et $\eta_{conc,a}$ indiquent les surtensions d'activation et de concentration locales dans l'anode.

3. Modélisation, géométries et résultats

3.1. Modélisation en 2D

3.1.1. Géométries

Les performances électrochimiques de différentes géométries périodiques de l'interface anode/électrolyte d'une SOFC à anode support, constituée d'une cathode composite poreuse LSM / YSZ, d'un électrolyte en YSZ et d'une anode composite Ni / YSZ, ont été modélisées et simulées en 2D. Trois différents types de motif ont été choisis : rectangle, triangle et ellipse. L'exemple d'une unité d'un motif elliptique est présenté sur la figure III-1. Les conditions limites ont été fixées sur les parties latérales du motif ; la modélisation de cette unité architecturée est équivalente, en 3D, à une répétition illimitée du motif. Pour les différents

motifs géométriques de l'interface anode-électrolyte, la surface d'échange développée est significativement supérieure à celle relative à une géométrie plane, et un paramètre géométrique λ (facteur d'expansion) a été défini comme suit pour en rendre compte :

$$\lambda = (\text{surface développée par le motif}) / (\text{surface développée sans motif}) \qquad (75)$$

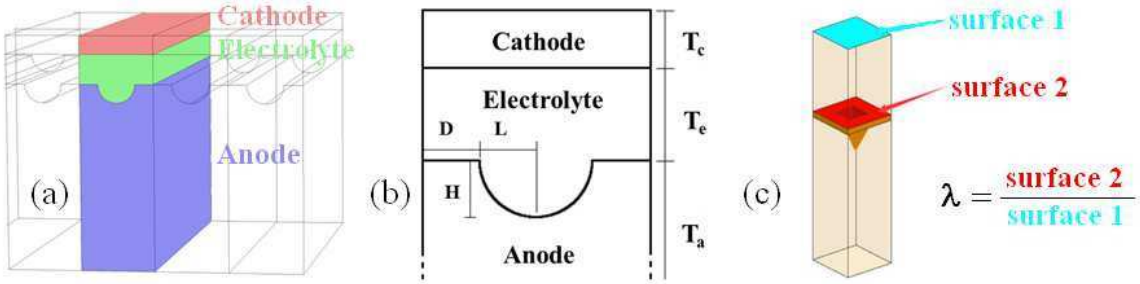


Figure III-1. (a) l'ensemble de la pile représenté en 3D (b) les différents paramètres géométriques et (c) schéma illustrant le facteur d'expansion, défini comme le rapport entre la surface avec motifs (surface 2) et la surface sans motif (surface 1), dans le cas d'un motif en 3D de forme pyramidale.

L'ensemble des paramètres géométriques définissant le motif, qu'il soit triangulaire, rectangulaire ou elliptique, et sur lesquels s'appuie la modélisation, sont indiqués sur la figure III-1 et dans le tableau III-3.

Tableau III-3. Paramètres géométriques.

Paramètres	Valeurs [Unités]	Paramètres	Valeurs [Unités]
T_c	50 [µm]	Hauteur motif (H)	10, 50, 100, 200 [µm]
T_e	80, 50 [µm]	1/2 Longueur Motif (L)	5, 10, 50, 100 [µm]
T_a	500 [µm]	Distance (D)	5, 10, 50 [µm]

Les épaisseurs des électrodes (T_c et T_a) ont été maintenues constantes, tandis que les autres paramètres varient. Toutes les combinaisons possibles ont été testées pour chaque type de motif, soit quatre-vingt-seize en tout. Dans le cas de l'interface planaire, deux simulations ont été réalisées pour deux valeurs d'épaisseur d'électrolyte (T_e = 50, 80 µm).

3.1.2. Résultats

Le courant simulé I_{den} pour chaque ensemble de paramètres géométriques relatif aux différents motifs d'architecture de l'interface électrolyte-anode H, L et D pour chaque épaisseur des

composants (T_c, T_e et T_a) est rapporté au cas de référence de l'interface plane $I_{den,ref}$ selon l'expression $\Delta I = 100 \times (I_{den} - I_{den,ref}) / I_{den,ref}$ où ΔI représente le gain apporté par l'augmentation de la surface d'échange associée à un motif particulier. La valeur de ΔI est considérée comme étant une mesure pertinente de la performance des piles à interfaces architecturées. Les résultats se présentent sous la forme de cartographies, telles que celles affichées sur la figure III-2 pour T_e = 80 µm et D = 10 µm. Le tableau III-4 rassemble les paramètres géométriques des motifs conduisant aux meilleures performances pour les deux épaisseurs d'électrolyte. Le gain en densité de courant pour les différents motifs est de l'ordre de 20% par rapport à l'interface plane, les formes elliptique et triangulaire affichant des densités de courant légèrement supérieures à elles associées aux motifs rectangulaires.

Tableau III-4. Meilleurs résulats.

	Ellipses		**Triangles**		**Rectangles**	
T_e	[µm]	ΔI [%]	[µm]	ΔI [%]	[µm]	ΔI [%]
80 [µm]	D = 5, L = 5, H = 200	19,5	D = 5, L = 5, H = 200	19,3	D = 5, L = 5, H = 200	16,1
50 [µm]	D = 5, L = 5, H = 200	21,3	D = 5, L = 5, H = 200	21,0	D = 5, L = 5, H = 200	18,9

Globalement, les résultats montrent que les géométries présentant des performances élevées sont définies pour L < 10 µm et H > 100 µm. On notera sur la figure III-2 que l'effet des paramètres géométriques peut affecter défavorablement les résultats lorsque la géométrie n'est pas optimisée (par exemple pour une grande valeur de L), conduisant ainsi à une diminution des performances de la pile (zones de couleurs froides) ; par exemple, pour le motif rectangulaire avec H = 200 µm, L = 100 µm, D = 10 µm et T = 80 µm, les performances sont diminuées d'un facteur ΔI de l'ordre de 10% par rapport à une interface plane. Les motifs de forme elliptique et triangulaire apparaissent donner de meilleures performances que les motifs rectangulaires, ce qui n'est pas intuitif car ces motifs développent moins de longueur d'interface que les rectangles.

Les résultats pour d'autres valeurs de D et T_e montrent que les meilleures performances sont obtenues pour de faibles valeurs de D (< 10 µm). Comme le montre le tableau III-4, et comme on pouvait s'y attendre, le gain potentiel est d'autant plus important, pour chacune des géométries étudiées, que les épaisseurs d'électrolyte sont faibles, ce que par ailleurs la littérature confirme [15].

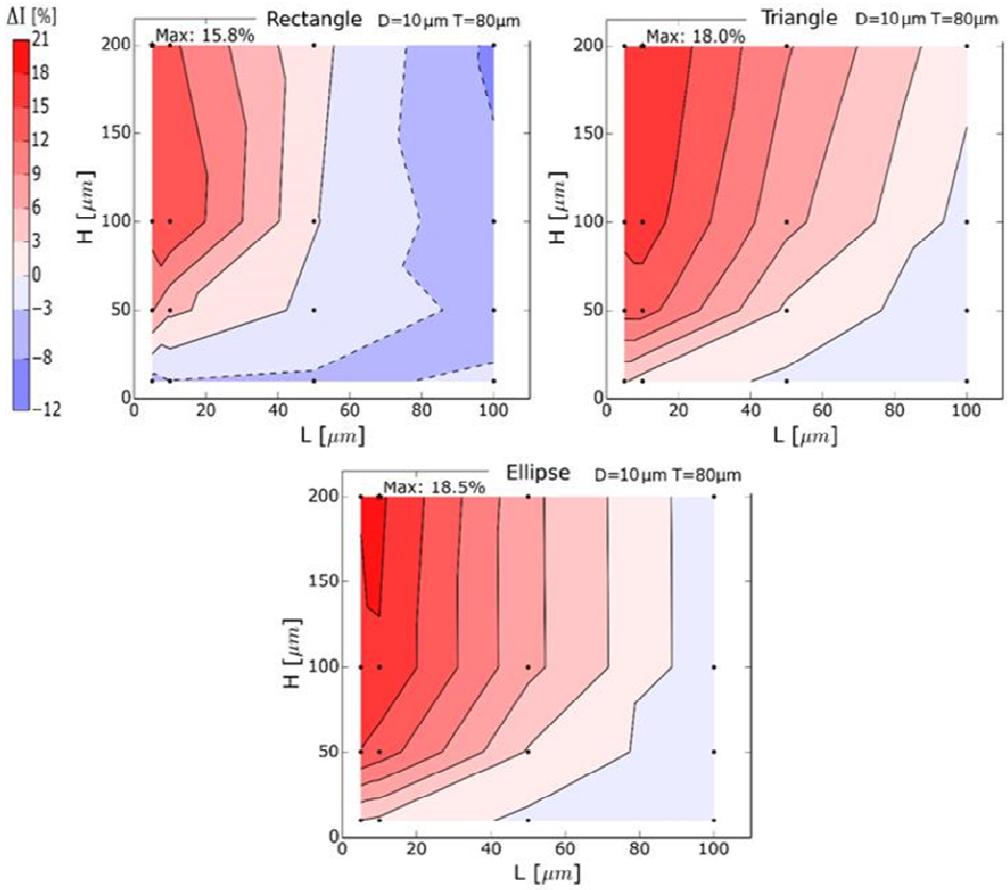


Figure III-2. Représentation graphique 2D des variations de ΔI en fonction de L et H pour T_e = 80 µm et D = 10 µm.

L'ensemble des résultats de la simulation est représenté dans la figure III-3, où chaque ligne verticale correspond à une combinaison donnée de paramètres géométriques. La cartographie a été faite d'abord avec les valeurs croissantes de ΔI pour la série rectangulaire, puis avec les valeurs correspondantes aux formes triangulaires et elliptiques. Cette figure confirme et généralise le moindre effet sur ΔI d'un motif rectangulaire quels que soient les paramètres géométriques. Elle montre aussi qu'un certain nombre de combinaisons, pour tous les motifs, mais surtout pour le motif rectangulaire, conduit à un abaissement des performances par rapport à une interface plane. Le motif elliptique domine majoritairement, mais le paramètre le plus influent semble être la profondeur H du motif, plus que sa forme, si toutefois la largeur 2L du motif ainsi que l'espacement D restent très petits, typiquement moins que 10 à 20 µm, ce qui reste un challenge à réaliser pratiquement.

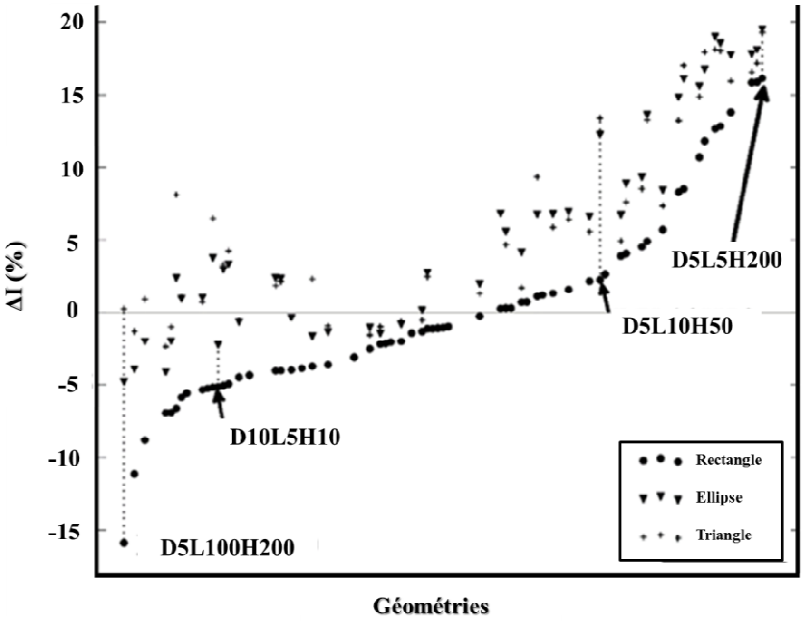


Figure III-3. Cartographie en 1D de comparaison des simulations. Chaque position en abscisse x correspond à un vecteur donné de paramètres géométriques ($E_{p\text{-}e}$, D, L, H).

3.2. Modélisation en 3D

3.2.1. Géométrie

Dans cette partie, nous généraliserons l'étude 2D précédente des interfaces anode-électrolyte architecturées aux cas de motifs géométriques 3D symétriques générés à partir d'un rectangle, d'un triangle ou d'une ellipse, à savoir un parallélépipède, une pyramide et un ellipsoïde. Pour le motif parallélépipédique, par soucis de simplicité nous n'étudierons ici que le cas particulier du cube (figure III-4). Cette étude 3D s'appuie de la même manière sur la méthode des éléments finis développée plus haut. Considérant les résultats de modélisation et simulation 2D et l'influence forte de l'épaisseur de l'électrolyte, il a semblé utile d'évaluer les performances associées aux architectures 3D avec une valeur d'épaisseur plus réaliste pour l'électrolyte, à savoir 10 µm. De la même manière, on a souhaité abaisser l'impédance de l'anode, tout en restant en configuration anode support, en portant l'épaisseur de cette électrode à 400 µm. L'épaisseur de la cathode est quant à elle portée à 100 µm. Evidemment, localement les épaisseurs complémentaires de la cathode et de l'anode peuvent varier de 100 µm, étant donné que la profondeur maximale H des motifs 3D est fixée à 100 µm (figure III-5). D et L sont, quant à eux, fixés à 50 µm pour tous les motifs.

3.2.2. Résultats

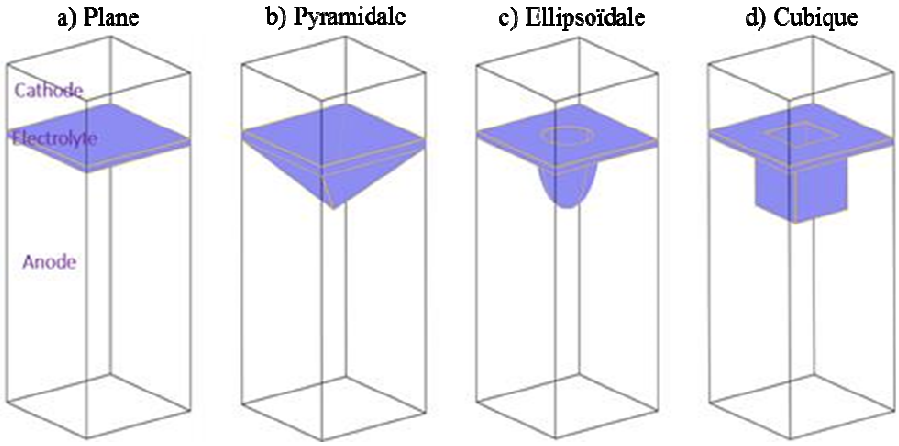


Figure III-4. Schéma représentatif des quatre géométries d'interfaces étudiées.

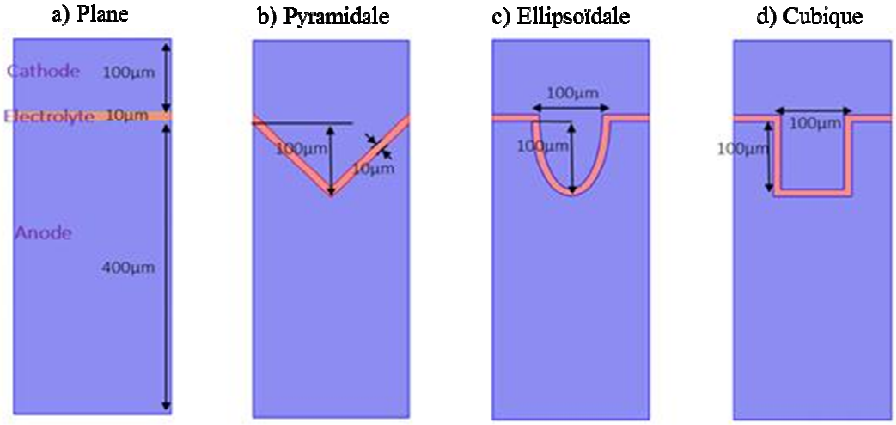


Figure III-5. Représentation en vue de coupe des quatre géométries d'interfaces.

Le tableau III-5 présente les résultats des simulations pour une tension de 0,70 V, pour les quatre géométries d'interface explorées, avec I_{den} la valeur de la densité de courant calculée pour chaque motif, ΔI le gain apporté par un motif spécifique par rapport à une interface plane, et λ le facteur d'expansion de la surface d'échange pour chaque motif, dont les valeurs ont été calculées à l'aide d'un logiciel (cf. procédure numérique). A noter que la zone d'interface plane est fixée comme une interface de référence étant égale à $200 \times 200\ \mu m^2$.

Tableau III-5. Résultats de simulation 3D sous une tension de 0,70 V.

Forme	**Plane**	**Pyramidale**	**Ellipsoïdale**	**Cubique**
Facteur d'expansion interfaciale λ	1,000	1,414	1,475	2,000
Densité de courant I_{den} (A m^{-2})	9576,26	12408,27	12785,22	15661,55
Gain ΔI (%)	0	29,6%	33,5%	63,5%

Ces résultats relatifs à la modélisation 3D de l'interface anode-électrolyte, et donc implicitement de l'interface cathode-électrolyte dans la mesure où l'épaisseur de l'électrolyte est très faible par rapport à celle des électrodes, sont très intéressants car ils ne confirment pas complètement les tendances de l'analyse 2D. Si globalement ils montrent aussi qu'une augmentation des performances électrochimiques est déclenchée par l'expansion des surfaces d'échange aux interfaces due à une architecturation mésoscopique, ils ne confirment cependant pas la hiérarchie des motifs géométriques puisque c'est l'architecture cubique qui conduit à l'amélioration la plus significative de la densité de courant, de l'ordre de 64%. Ce résultat est plus intuitif que pour l'analyse 2D car c'est bien le motif géométrique qui produit le plus efficacement des surfaces d'échange supplémentaires à unité de volume équivalent, et l'on retrouve bien une relation linéaire entre le gain de surface développée et la densité de courant (figure III-6). Il faut cependant noter que, sans remettre en cause la hiérarchie des motifs, la très forte augmentation de la densité de courant provient aussi de la faible épaisseur de l'électrolyte dans le calcul 3D, et donc d'une faible chute ohmique. Par ailleurs, notons aussi que les motifs analysés en 2D et en 3D ne sont pas réellement comparables, car un choix arbitraire a été fait de considérer qu'une pyramide (resp. un ellipsoïde ou un cube) était une extension 3D d'un triangle 2D (resp. une ellipse ou un rectangle), et donc de choisir des géométries à symétrie de révolution ou axiales. Le parti pris aurait pu être d'analyser en 3D des canaux à section triangulaire, elliptique ou rectangulaire, et les résultats auraient été probablement très différents, avec plus ou moins de vertus spécifiques pour les caractéristiques électrochimiques ou pour d'autres propriétés.

Les raisons sous-tendues par l'effet bénéfique d'une augmentation des surfaces d'échange aux interfaces électrolyte-électrodes n'est à ce stade pas encore bien compris. Sans doute peut-on de toute façon invoquer une augmentation du volume de la couche active, au sein de laquelle se produit la réaction électrochimique, puisque cette couche active s'appuie sur la surface d'échange, impliquant ainsi un plus grand nombre de TPB et donc un courant d'autant plus important que le motif développe une surface importante. Sans doute aussi des mécanismes plus fins sont à l'œuvre, dus à des gradients de pression locaux, ou à la présence de zones « mortes » non actives, ou bien encore à des singularités de densité de courants d'échange, conduisant à des variations locales de surtension. L'intérêt majeur de notre modélisation réside dans la possibilité d'isoler un paramètre spécifique, par exemple la pression de gaz, la surtension d'activation ou de concentration, le courant d'échange, et d'analyser et visualiser

comment il varie localement en fonction des conditions opératoires et de la géométrie. Cette analyse fait l'objet des paragraphes suivants.

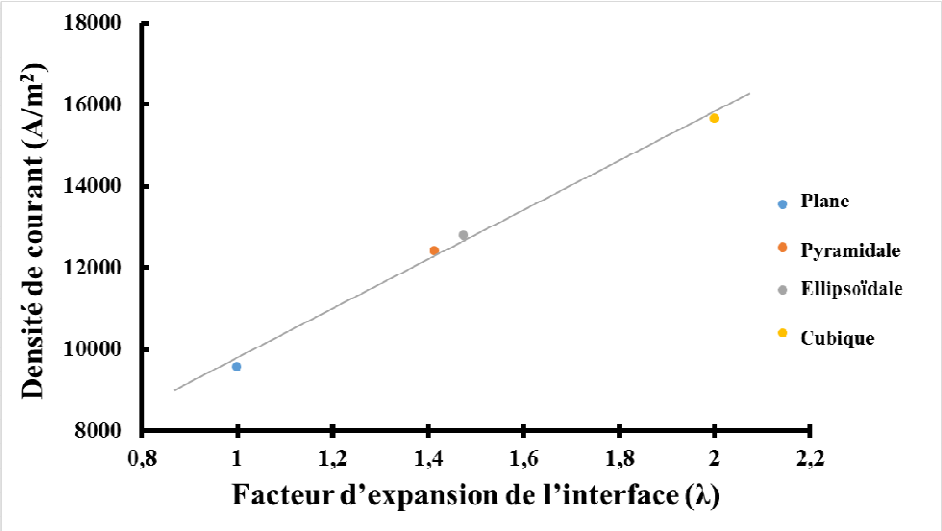


Figure III-6. Corrélation entre densité de courant et facteur d'expansion λ de l'interface.

Grâce à la simulation présentée au paragraphe 3.2, nous abordons dans cette partie l'effet local provoqué par chaque motif géométrique aux interfaces électrolyte/électrodes sur les paramètres jouant un rôle essentiel sur les propriétés électrochimiques finales de la pile, à savoir la pression partielle des gaz (H_2 et O_2) ainsi que la pression d'eau du côté de l'anode, les surtensions d'activation et de concentration, la distribution du taux du courant de transfert de charge volumétrique et enfin sur les caractéristiques courant-tension. Les motifs présentant un axe de symétrie, les résultats de la simulation seront présentés en deux dimensions, les propriétés afférentes aux autres plans de coupe passant par cet axe étant identiques.

3.2.2.1. Effet du motif géométrique sur la pression partielle des gaz

Les figures III-7 et III-8 montrent les différentes distributions partielles de gaz, oxygène à la cathode et hydrogène à l'anode, puis vapeur d'eau à l'anode. Si les mêmes couleurs sont utilisées pour les trois gaz, il n'y a cependant pas ambiguïté car seul l'oxygène (resp. l'hydrogène) est présent dans le compartiment cathodique (resp. anodique) en haut (resp. en bas) de la figure III-7, et seule la vapeur d'eau est présente dans le compartiment anodique, en bas de la figure III-8. Par exemple, le rouge foncé en haut (resp. en bas) de la figure III-7 correspond à une forte pression partielle d'oxygène (resp. d'hydrogène). L'efficacité de la pile est d'autant plus grande que les gaz sont consommés et que la production d'eau est forte ; il

s'ensuit que l'efficacité sera maximale quand les gradients de pression partielle seront maximaux entre le bord des électrodes et l'électrolyte.

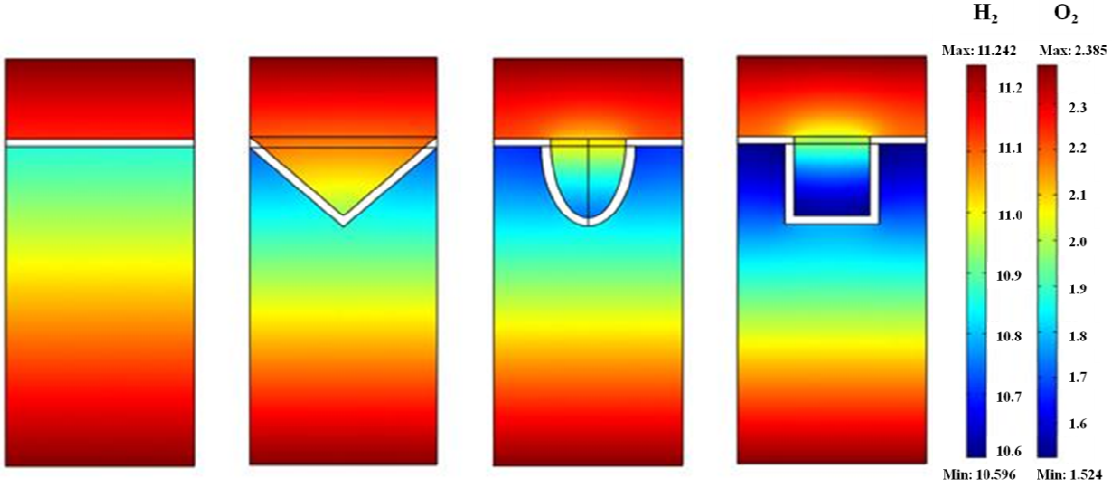


Figure III-7. Distribution des pressions partielles de gaz à l'anode et à la cathode.

La figure III-7 montre très clairement que l'introduction d'un motif géométrique aux interfaces, par rapport à des interfaces planes, a une influence considérable sur l'intensité et l'extension des gradients de pression partielle. L'architecturation favorise donc fortement l'utilisation de l'oxygène et de l'hydrogène, ce qui se traduit évidement par une augmentation corrélée de la production d'eau. En termes d'efficacité, la hiérarchie pyramide, ellipsoïde et cube est conservée, la géométrie cubique étant celle qui conduit aux plus forts gradients de consommation d'oxygène et d'hydrogène, et de production d'eau. Les figures III-7 et III-8 précisent les lieux, au voisinage des motifs, où les plus forts taux de consommation de fuel et de comburant sont enregistrés (zones bleu foncé), ce qui donne des indications précieuses pour la mise en forme pratique des cellules.

A titre d'illustration, la figure III-7 indique que l'oxygène est le plus fortement consommé au fond du cube, et à moindre titre sur ses parois verticales ; corrélativement, les lieux de plus forte consommation en hydrogène sont associés aux segments horizontaux inter-motifs, et à moindre titre au long des parois verticales du cube. La production d'eau, quant à elle, suit plutôt en raison inverse les gradients de pression partielle d'hydrogène. On notera avec intérêt que les zones de plus forte consommation en oxygène ne correspondent pas forcément aux zones de plus forte consommation en hydrogène. Intuitivement, il y a sans doute là un facteur d'optimisation supplémentaire à explorer dans la recherche de motifs géométriques qui

conduiraient à une concomitance des zones de plus forte consommation d'oxygène et de plus forte consommation en hydrogène.

La localisation des zones de plus forte production d'eau est essentielle du point de vue de la fabrication des cellules et de leur microstructure, puisque son évacuation devra être assurée avec efficacité par le réseau poreux de l'anode sans affecter de façon significative les surtensions de concentration. La figure III-8 induit clairement que les paramètres géométriques du motif, en particulier D et H, devront être choisis avec soin pour que l'eau ne reste pas confinée entre les motifs à fort courant, et ainsi empêcher l'hydrogène d'être consommé efficacement. Globalement, on constate qu'un fort facteur d'expansion λ favorise une forte consommation de fuel et de comburant, et donc qu'à ce titre contribue à l'efficacité de la pile.

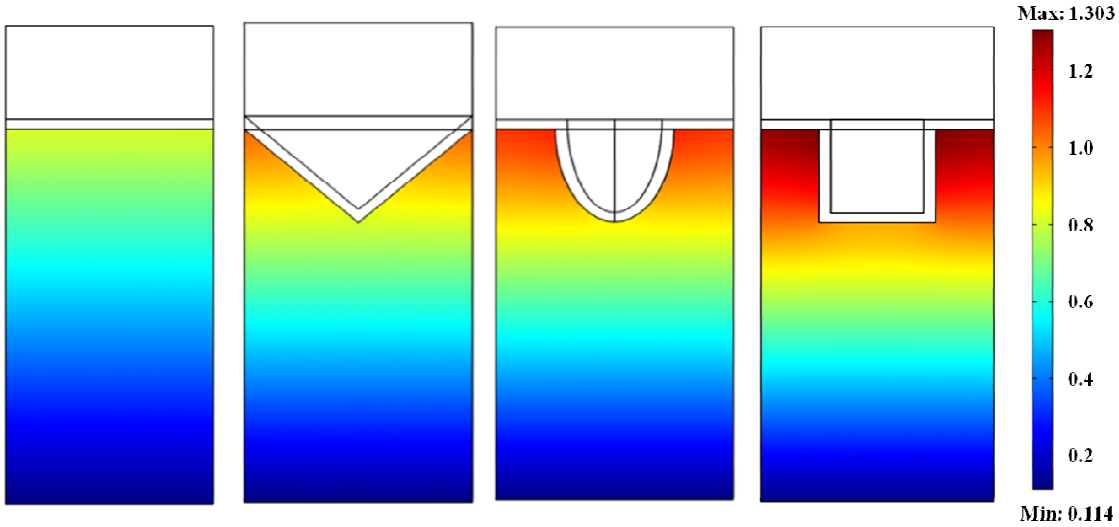


Figure III-8. Distribution de la pression partielle de l'H_2O (l) dans l'anode.

3.2.2.2. Effet du motif géométrique sur la surtension d'activation

La distribution des surtensions d'activation pour chaque motif est présentée sur la III-9. Globalement, on constate que la surtension d'activation est négligeable loin de l'électrolyte, qu'elle varie essentiellement dans sa proximité immédiate où elle atteint des valeurs très importantes, légèrement plus fortes du côté cathodique, ce qui est conforme aux résultats de la littérature [16]. Pour la cathode, la surtension d'activation maximale passe de 0,15 V pour la configuration plane, à 0,19 V pour l'ellipsoïde et le cube, et 0,25 V pour la pyramide. Pour l'anode, elle va de 0,14 V pour la configuration plane à 0,20 V pour les autres.

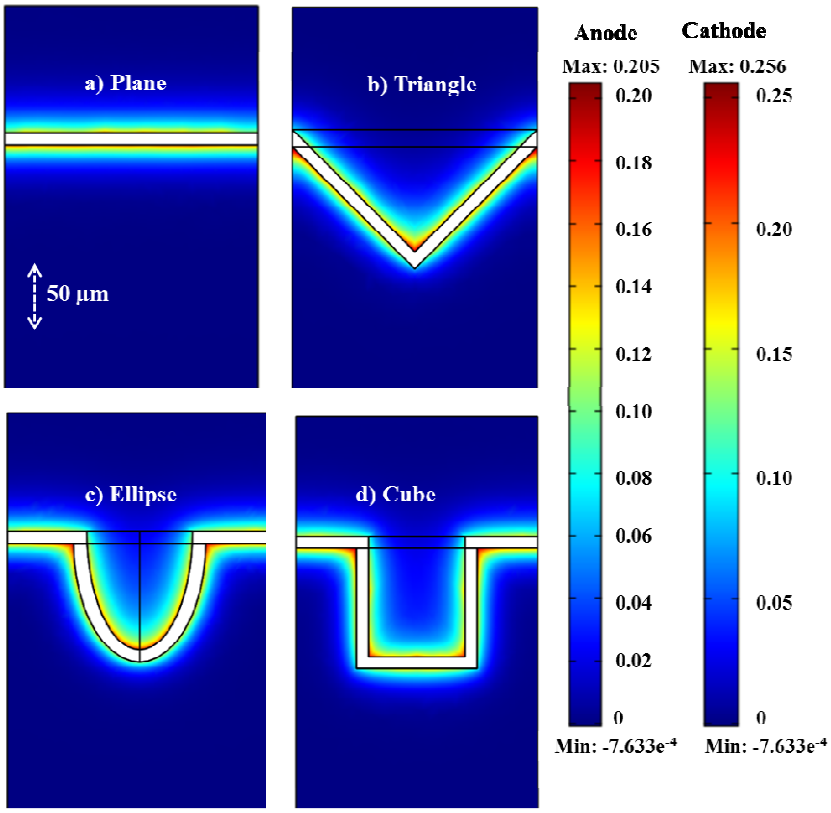


Figure III-9. Distribution de la surtension d'activation aux électrodes.

Ces variations sont significativement limitées à une couche d'environ 10 à 20 µm pour l'anode, et qui peut dépasser 50 µm pour la cathode en présence d'un motif. Cette couche donne une bonne idée de la zone active dans chacune des électrodes. On notera que les maximas de surtension sont enregistrés pour les points de forte concavité de l'électrolyte pour chacun des motifs, et que les minima relatifs, à proximité des interfaces, de l'ordre de 0,10 V à la cathode et 0,05 V à l'anode, valeurs inférieures à celles qui sont associées à l'interface plane, sont quant à eux localisés aux points de forte convexité de l'électrolyte ; ceci n'est pas étonnant car ces derniers donnent accès à un volume plus important d'électrode que les points à forte concavité, et donc statistiquement à un nombre plus grand de TPB, ce qui peut s'interpréter comme un caractère catalytique local plus marqué.

3.2.2.3. Effet du motif géométrique sur la surtension de concentration

La distribution des surtensions de concentration pour chaque motif est présentée sur la figure III-10. Même pour la configuration plane, on retrouve bien une caractéristique typique des SOFC, à savoir que l'anode est le siège prépondérant de surtensions de concentration : elle

atteint 0,09 V pour l'interface plane. Cependant, du côté de la cathode, si la surtension de concentration est marginale pour une interface plane avec une valeur de 0,002 V, elle augmente rapidement, en restant modeste, avec le facteur d'expansion interfaciale, et atteint 0,004 V pour le motif pyramidal, 0,007 V pour le motif ellipsoïdal et 0,01 V pour le motif cubique. En revanche, elle reste à un niveau très élevé du côté anodique, allant de 0,1 V pour le motif pyramidal à 0,11 V pour le motif ellipsoïdal et à 0,13 V pour le motif cubique.

On constate donc que, quel que soit le motif, les surtensions de concentration restent faibles et acceptables du côté cathodique, et sont limitantes du côté anodique tout en variant peu d'un motif à l'autre. Enfin, la surtension de concentration à l'anode varie très peu le long des interfaces pour un motif quel qu'il soit, et donc dans les zones de réaction ; cette variation reste inférieure à 0,03 V, valeur maximale associée au motif cubique. De ce point de vue et pour ce qui concerne les surtensions de concentration, le choix du motif n'apparaît pas donc fondamental, ce qui laisse un certain de degré de liberté pour la mise en forme des cellules et leur architecturation.

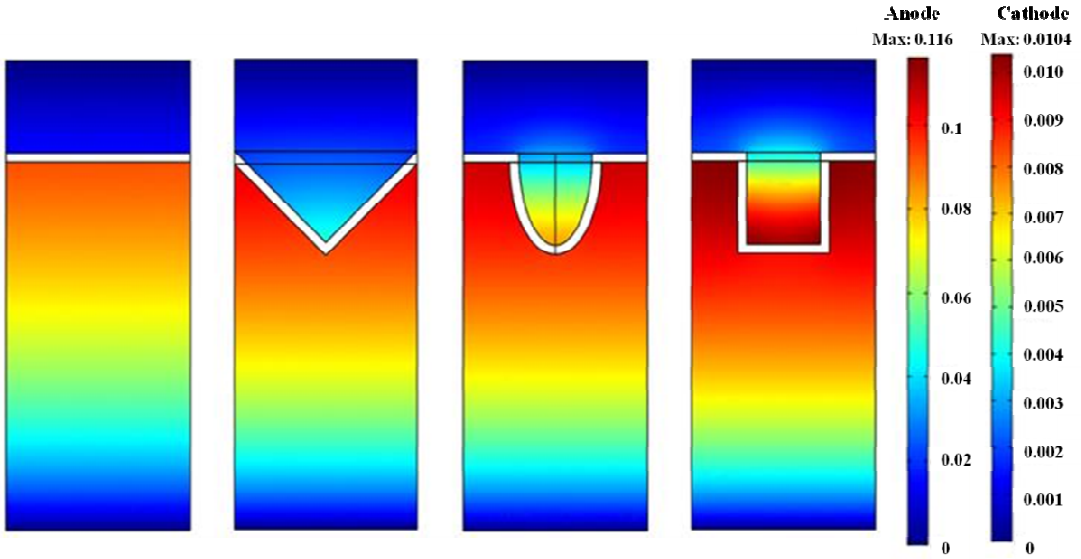


Figure III-10. Distribution de la surtension de concentration aux électrodes.

A la différence des surtensions d'activation, les minima des surtensions de concentration sont enregistrés pour la configuration plane ; les gains sur les performances finales associés à l'architecturation des interfaces ne sont donc pas à rechercher du côté des surtensions de concentration pour lesquelles les motifs aux interfaces ont un effet plutôt négatif. On constate sans surprise que le profil des surtensions de concentration anodiques est assez semblable à

celui de la distribution de pression partielle de vapeur d'eau, quel que soit le motif, qui lui-même est comparable à celui de la consommation d'hydrogène (proportionnel à l'inverse de la pression partielle d'hydrogène) ; c'est bien la vapeur d'eau qui, à fort courant, en obstruant les pores et en s'évacuant de plus en plus difficilement affecte la circulation de l'hydrogène vers les points de réaction. Les fortes courbures caractéristiques de la porosité à cette échelle, même aux températures de fonctionnement de la pile, provoquent probablement la condensation de la vapeur d'eau – non pris en compte dans la modélisation –, ce qui pratiquement exacerbe d'autant ce phénomène d'obstruction. De la même manière que précédemment, le profil des surtensions de concentration cathodiques reflète bien la consommation d'oxygène (proportionnel à l'inverse de la pression partielle d'oxygène).

Pour le motif cubique, celui qui conduit aux meilleures performances, la confrontation du profil du potentiel électrique ionique et du profil des surtensions d'activation et de concentration (figure III-11 a, b et c) montrent bien que les chutes de potentiel, associées aux surtensions, sont fortement affectées par le motif lui-même. Si, dans le corps de l'anode loin de l'interface le potentiel ionique varie peu et diminue progressivement en se rapprochant de l'électrolyte, en relation avec les surtensions de concentration, ce sont en revanche les surtensions d'activation qui imposent leur profil au voisinage immédiat de l'électrolyte ou les transferts de charges aux TPB sont les plus importants. Une tendance identique est relevée du côté cathodique. On notera que les chutes de potentiel ionique dans l'électrolyte sont moins brutales que dans les régions où les TPB sont présents. Les régions où le potentiel ionique chute brutalement sont logiquement aussi celles où les surtensions d'activation et les transferts de charges sont les plus forts.

3.2.2.4. Effet du motif géométrique sur la distribution des courants d'échange

La figure III-12 donne la distribution des courants d'échange volumétriques dans les électrodes à proximité immédiate de l'électrolyte, pour les quatre motifs géométriques. Seules les zones significativement actives, dans la gamme 1×10^8 à 2×10^9 A m^{-3}, sont présentées. Il est immédiat de constater que l'architecturation des interfaces, quel que soit le motif, conduit à une zone active plus importante que pour une interface plane, et ce d'autant plus que le facteur d'expansion interfaciale λ est important. Les régions concaves, et en particulier les arêtes internes des motifs où le matériau d'électrode est confiné, sont celles où les courants sont les plus forts. Les courants d'échange les plus forts apparaissent du côté cathodique dans les zones

ou le matériau de cathode est confiné, où le gain peut atteindre localement un facteur 20 et la zone active être trois fois plus épaisse que celle associée à une interface plane. Il s'ensuit donc que l'introduction d'un motif géométrique, étendant les interfaces et confinant les électrodes, est un moyen extrêmement efficace pour solliciter un nombre significativement plus important de TPB et ainsi augmenter fortement les courants d'échange, et donc pour contribuer à l'augmentation des performances d'une pile.

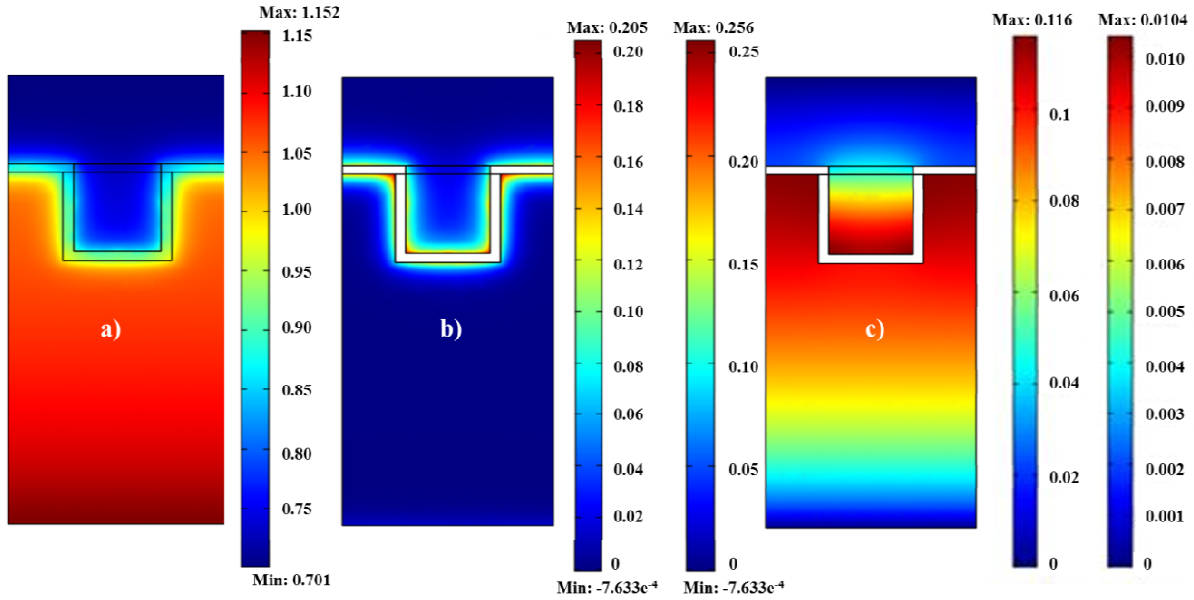


Figure III-11. Distribution du potentiel ionique (a), de la surtension d'activation (b) et de la surtension de concentration (c) de la forme cubique.

Si l'on se focalise sur le motif cubique, avec son facteur d'expansion λ important, qui conduit à une amélioration de 64% de la densité de courant (voir tableau III-6), on voit que la surtension de concentration affecte fortement les performances ; mais cet effet négatif est cependant amplement contrebalancé par la forte augmentation des courants d'échange induite par la sollicitation d'un nombre plus important de TPB associé à un plus grand volume actif que pour une interface plane.

Tableau III-6. Comparaison entre les interfaces planes et cubiques.

Forme	**Plane**	**Cube**
Facteur d'expansion interfaciale (λ)	1,0	2,0
Densité de courant (A m^{-2})	9576	15662
Pourcentage d'amélioration	0	64%
Surtension de concentration à l'Anode (V)	0,0902	0,1098
Surtension de concentration à la Cathode (V)	0,0012	0,0054

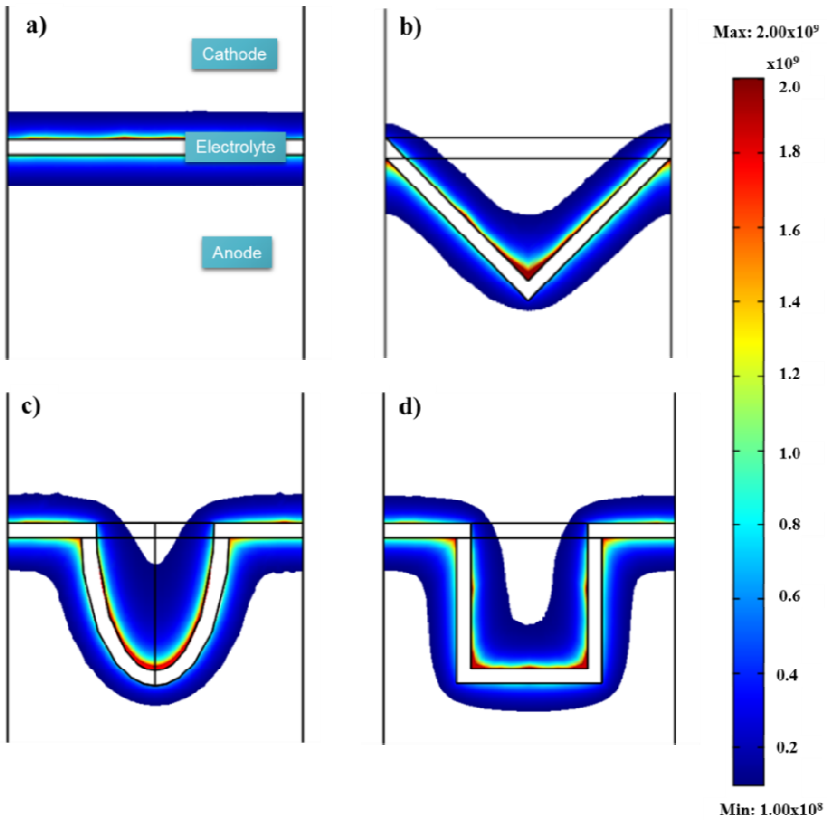


Figure III-12. Distribution du courant d'échange volumétrique dans les électrodes.

3.2.2.5. Effet du motif géométrique sur la courbe caractéristique i/v

La figure III-13 présente les caractéristiques i/v pour les quatre formes d'interfaces étudiées. A une tension typique de fonctionnement de 0,70 V, qui est celle utilisée pour les calculs précédents, on voit que la densité de courant de notre cellule à interfaces planes, de l'ordre de 1 A cm^{-2}, correspond à une très bonne pile, et que les performances peuvent atteindre 1,6 A cm^{-2} avec des interfaces électrolyte/électrodes à motifs cubiques. Ce rapport de 1,6 est conservé sur toute la gamme de tension, où l'avantage d'une architecturation mésoscopique des interfaces est donc maintenu. Cette courbe est intéressante à titre de comparaison avec la littérature, ou aux fins de validation du modèle avec des données expérimentales.

3.3. Optimisation de la géométrique de l'interface cubique

La modélisation 3D présentée plus haut permet de conclure que, dans les conditions et hypothèses stipulées dans les paragraphes 2.1 et 3.2, et les figures III-4 et III-5, le motif

cubique conduit à la plus forte augmentation de performance. Il est donc logique et raisonnable de chercher à optimiser les propriétés de notre pile à partir de cette géométrie cubique, cas particulier d'un motif parallélépipédique, tout en restant conscient d'une part que la modélisation 2D ne conduit pas à la même hiérarchie des motifs géométriques en termes de performances, et d'autre part que d'autres valeurs de paramètres pour les motifs pyramidaux ou ellipsoïdaux que celles définies sur la figure III-5 peuvent conduire à une optimisation différente. Afin de rendre les résultats comparables et d'évaluer l'impact de la forme du motif et non pas son échelle, on a fait varier les paramètres a et b, respectivement la profondeur et largeur du parallélépipède, en gardant constant le facteur d'expansion λ, tel que présenté sur la figure III-14.

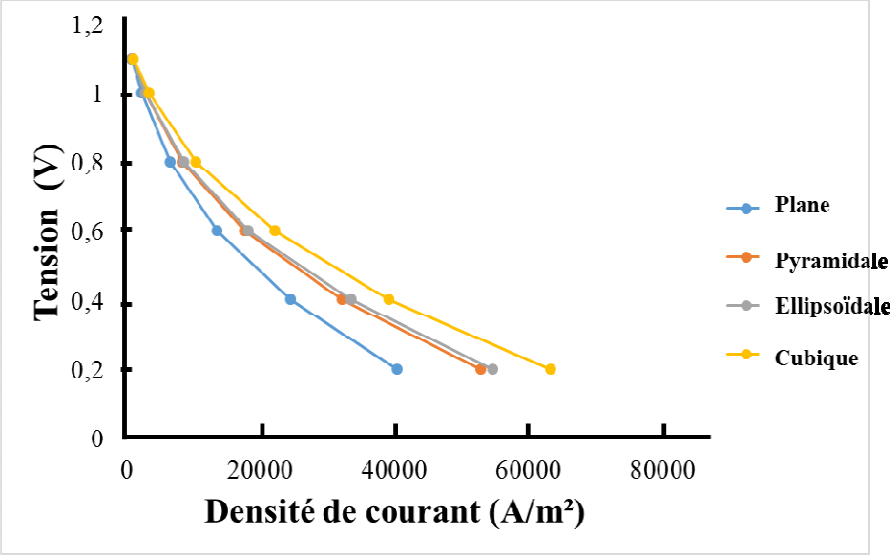
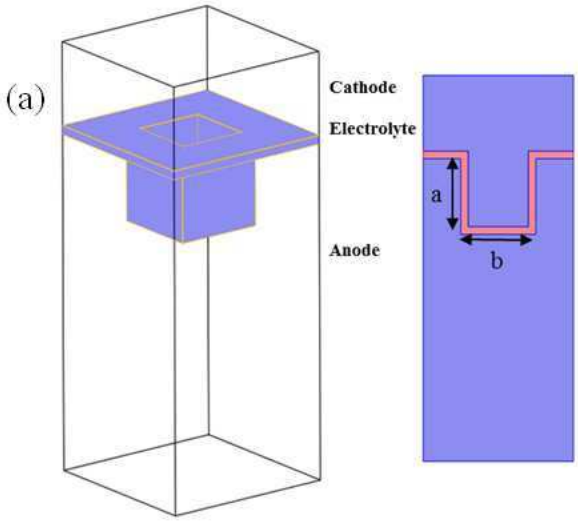


Figure III-13. Courbes caractéristiques i/v en fonction des différentes géométries.

La densité de courant correspondant à chacune des différentes combinaisons de 'a' et de 'b' est présentée dans le tableau 7. Parmi les paramètres géométriques explorés, le couple (a, b) = (80 µm, 125 µm) est celui qui conduit aux valeurs maximales de la densité de courant qui atteint alors 15900 A m^{-2}, soit un gain de 66% par rapport à une interface plane. On note que, finalement, avec les précautions sur les hypothèses précisées plus haut, la nature du motif et la valeur du facteur d'expansion λ apparaissent avoir plus d'importance que les dimensions du motif lui-même, si la modélisation est réalisée sur un seul motif, comme on le voit sur le tableau III-7 où les écarts pour les différents couples de valeurs sont assez faibles. Assurément, dans le cas d'une architecturation périodique, la distance entre motifs jouera un rôle important puisqu'elle déterminera, à surface globale équivalente, le nombre de motifs présents à

l'interface, et l'on peut anticiper sans trop d'appréhension que l'effet d'une plus grande densité de motifs sera supérieur à celui d'une plus petite densité de motifs.



(b)

Cas étudié	a (µm)	b (µm)	Facteur λ
1	62.5	160	2
2	80	125	2
3	100	100	2
4	125	80	2
5	160	62.5	2

Figure III-14. (a) Schéma d'optimisation de l'Interface en forme de parallélépipède et (b) tableau des dimensions d'optimisation.

Tableau III-7. Les résultats de l'optimisation.

	a (µm)	b (µm)	Densité de courant (A m^{-2})	η_{conc} (mV)	Pourcentage
1	62.5	160	15271,53	115,474	59,47%
2	80	125	15888,83	114,723	65,92%
3	100	100	15661,55	115,198	63,55%
4	125	80,0	15238,94	115,556	59,13%
5	160	62,5	14333,58	118,860	49,68%

4. Conclusion et faisabilité expérimentale

La modélisation nous fournit une palette d'informations d'utilité majeure pour améliorer considérablement les performances d'une SOFC par le simple principe de l'architecturation mésoscopique des interfaces électrolyte/électrode. Globalement, il apparaît que la répétition périodique d'un motif à symétrie axiale (pyramide, parallélépipède) ou de révolution (ellipsoïde) aux interfaces électrolyte/électrode, associée à un électrolyte dont l'épaisseur est significativement plus faible que les dimensions du motif, est de nature à fortement augmenter la densité de courant dans les conditions précisées plus haut pour la modélisation. Ce motif doit présenter des singularités concaves et convexes, et être apte à confiner du matériau de cathode du côté cathodique, et du matériau d'anode du côté anodique. S'il semble que la nature même du motif ne semble pas essentielle, même si une géométrie parallélépipédique

conduit aux meilleures performances selon notre modélisation, il est en revanche clair que ce motif doit conduire à une forte augmentation de la surface d'échange, à savoir présenter un facteur d'expansion interfaciale λ le plus fort possible.

La présence d'un motif, quel qu'il soit, conduit invariablement à des surtensions importantes, d'activation à la cathode et de concentration à l'anode, au voisinage immédiat des interfaces ; mais cet handicap est aisément compensé par une très forte augmentation des courants d'échange au voisinage des motifs, quel que soit le motif, qui correspond à une augmentation considérable du nombre de TPB sollicités, en particulier dans les zones concaves où les électrodes sont confinées. Pratiquement, la présence d'une architecturation augmente fortement le volume des couches réactives, siège des réactions électrochimiques, et dont l'épaisseur passe en présence d'un motif de 20 µm pour une interface plane à 40 µm du côté de l'anode et environ 80 µm du côté de la cathode (voir figure III-12, où la distribution des courants d'échange fournit une bonne visualisation des couches actives) dans les conditions de notre calcul, et en particulier avec un électrolyte dont l'épaisseur est de 10 µm. Si une forte densité de motifs périodiques est souhaitable, ce qui est effectif pour des faibles valeurs de D, les motifs ne doivent cependant pas être trop proches au risque de ne plus pouvoir évacuer l'eau formée à fort courant, car c'est entre les motifs que se cristallisent les plus fortes surtensions de concentration et productions d'eau (figures III-10 et III-8 respectivement). En ce sens, une valeur de D de l'ordre d'une centaine de micromètres semble raisonnable, si elle est associée à une porosité significative.

Pour des raisons analogues, si une profondeur de motif permet de développer efficacement les surfaces d'échange, une valeur trop forte de H peut être néfaste à la diffusion de l'oxygène vers l'électrolyte, comme le suggère la distribution des surtensions de concentration du côté cathodique (figure III-10), en particulier dans le cas d'un motif confinant fortement le matériau de cathode localement, comme la géométrie parallélépipédique. Enfin, si la largeur 2L du motif doit être raisonnablement petite, il n'y a aucun intérêt à ce que L soit inférieur à l'épaisseur de la couche active du côté de la cathode, puisque dans ce cas le volume de cathode confiné deviendrait inférieur au volume non confiné pour L supérieur à l'épaisseur de la couche active, et l'on y perdrait en nombre de TPB sollicités. Dans les conditions de notre calcul, cette largeur 2L est de l'ordre de 70 µm pour les trois types de motifs. Evidemment, dans tous les cas, il y a un intérêt majeur à augmenter au maximum la densité de TPB lors de l'élaboration de la cellule, car l'on voit que les surtensions d'activation restent importantes,

quel que soit le motif et dans les deux compartiments, anodique et cathodique, et même si les singularités convexes du motif tendent à les atténuer (figure III-9).

Ces considérations restent cependant purement théoriques tant que des cellules présentant de telles interfaces n'ont pas été réalisées concrètement. La question est donc d'identifier la technique, ou la séquence de techniques de mise en forme, permettant d'aboutir à une architecturation mésoscopique des interfaces électrolyte/électrode similaire à celles qui ont été explorées plus haut. Cependant, il faut considérer d'une part que la modélisation réalisée dans ce travail, pour intéressante et informative qu'elle soit, n'aboutit pas à une optimisation absolue des interfaces car *in fine* peu de géométries et peu de paramètres dimensionnels ont été explorés et, d'autre part, que les techniques usuelles de mise en forme n'ont pas forcément la résolution spatiale nécessaire pour atteindre l'échelle visée par ces modélisations. De plus, les hypothèses et données introduites dans la modélisation relèvent de considérations « raisonnables » basées sur notre expérience et sur la littérature (par exemple les hypothèses sur le potentiel électronique dans les électrodes, ou bien la notion de microstructure stationnaire) qui ne sont pas forcément complètement valides, mais nécessaires pour envisager le calcul de propriétés effectives.

Concernant les données microstructurales, dans le monde réel la tortuosité et la percolation n'ont pas de raison d'être strictement équivalentes dans les trois directions de l'espace, d'autant que toute technique de mise en forme apporte son lot d'anisotropie, a minima au travers de la gravité. Deux paramètres, dont on a vu qu'ils étaient essentiels -la taille de pore et la longueur des segments TPB par unité de volume- ont été fixés arbitrairement : il conviendrait là-aussi de les mesurer réellement pour affiner la modélisation. Même si conduisant à une forte complexification du modèle, il pourrait être pertinent d'introduire une microstructure non stationnaire, avec gradient de microstructure (gradient de porosité, gradient de fraction volumique de phase à conduction électronique, gradient de TPB, ...) pour mieux coller aux dimensions et à la localisation des zones actives et des surtensions. Par ailleurs, si le laboratoire est bien équipé en techniques de mise en forme de matériaux céramiques (sérigraphie, coulage en bande, filmographie [*bar coating*], enduction centrifuge [*spin coating*], projection à froid [*cold spray*], projection thermique, pressage à froid), il n'a pas à sa disposition des techniques plus spécifiques (impression 3D, frittage flash [SPS], compression isostatique à chaud [HIP], découpe ou nanostructuration laser, photo ou électro-lithographie, etc.). Il nous a donc semblé raisonnable, du moins dans un premier temps pour ce travail, de

mettre en œuvre les techniques traditionnelles à bas coût et maîtrisées du laboratoire, mise en œuvre qui fait l'objet du chapitre suivant.

5. Références bibliographiques

[1] F. Delloro & M. Viviani, « Simulation study about the geometry of electrode-electrolyte contact in a SOFC », *J. Electroceramics*, vol. 29, nº 3, p. 216-224, oct. **2012**

[2] Y. Xie et X. Xue, « Multi-scale electrochemical reaction anode model for solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 209, p. 81-89, juill. **2012**

[3] M. Andersson, J. Yuan, et B. Sundén, « SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants », *J. Power Sources*, vol. 232, p. 42-54, juin **2013**

[4] J. Yuan, Y. Huang, B. Sundén, et W. G. Wang, « Analysis of parameter effects on chemical reaction coupled transport phenomena in SOFC anodes », *Heat Mass Transf.*, vol. 45, nº 4, p. 471-484, oct. **2008**

[5] E. A. Mason, « Flow and Diffusion of Gases in Porous Media », *J. Chem. Phys.*, vol. 46, nº 8, p. 3199, **1967**.

[6] D. Arnošt et P. Schneider, « Dynamic transport of multicomponent mixtures of gases in porous solids », *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, vol. 57, nº 2, p. 91-99, avr. 1995.

[7] N. Nakagawa, « Evaluation of the Effective Reaction Zone at Ni(NiO)/Zirconia Anode by Using an Electrode with a Novel Structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, nº 10, p. 3474, 1995.

[8] H. Iwai, A. Kuroyanagi, M. Saito, A. Konno, H. Yoshida, T. Yamada, et S. Nishiwaki, « Power generation enhancement of solid oxide fuel cell by cathode–electrolyte interface modification in mesoscale assisted by level set-based optimization calculation », *J. Power Sources*, vol. 196, nº 7, p. 3485-3495, avr. 2011.

[9] R. Radhakrishnan, A. V. Virkar, et S. C. Singhal, « Estimation of Charge-Transfer Resistivity of La0.8Sr0.2MnO3 Cathode on Y 0.16Zr0.84 O 2 Electrolyte Using Patterned Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, nº 1, p. 210-218, janv. 2005.

[10] Shuangqiao Yang, T. Chen, Ying Wang, Zhenbo Peng, et Wei Guo Wang, « Electrochemical Analysis of an Anode-Supported SOFC », *Int J Electrochem Sci*, vol. 8, nº 2, p. 2330-2344, 2013.

[11] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, et X. Y. Zhou, « A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, nº 7, p. 761-786, mai 2007.

[12] J. Larminie et A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2. ed., Repr. Chichester: Wiley, 2009.

[13] J. H. Nam et D. H. Jeon, « A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 51, nº 17, p. 3446-3460, avr. 2006.

[14] A. Bieberle, L. P. Meier, et L. J. Gauckler, « The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, nº 6, p. 646-656, 2001.

[15] A. Konno, H. Iwai, M. Saito, et H. Yoshida, « A corrugated mesoscale structure on electrode–electrolyte interface for enhancing cell performance in anode-supported SOFC », *J. Power Sources*, vol. 196, nº 18, p. 7442-7449, sept. 2011.

[16] S. H. Chan, K. A. Khor, et Z. T. Xia, « A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness », *J. Power Sources*, vol. 93, nº 1–2, p. 130-140, févr. 2001.

Chapitre IV – Réalisation et caractérisation électrique d'une pile de type SOFC à interfaces électrode/électrolyte architecturées

SOMMAIRE

1. Introduction 116
2. Mise en oeuvre expérimentale 118
   2.1. Génération de motifs géométriques périodiques aux interfaces : choix des outils 118
   2.2. Architecturation de la surface des anodes 123
   2.3. Procédés d'élaboration de l'électrolyte 124
   2.4. Fabrication de bicouches anode/électrolyte 127
      2.4.1. Frittage séquencé du couple anode/électrolyte 127
      2.4.2. Co-frittage du couple anode/électrolyte 129
      2.4.3. Choix de la séquence de procédés mise en œuvre 131
   2.5. Fabrication de la cathode 133
      2.5.1. Dépôt de la cathode sur bicouches anode/électrolyte architecturée 134
      2.5.2. Résultats et discussions 135
3. Caractérisation électrique des cellules 135
   3.1. Description des échantillons pour les mesures électriques 136
   3.2. Présentation du banc de tests électrochimiques 140
   3.3. Acquisition des courbes caractéristiques i/v 141
   3.4. Résultats et discussion 142
   3.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe 145
3.5.1. Conditions opératoires 146
3.5.2. Résultats et discussion 147
4. Conclusion 149
5. Références bibliographiques 151

1. Introduction

Les simulations numériques présentées au chapitre III ont contribué fortement à l'identification et au paramétrage de motifs géométriques dont la présence périodique aux interfaces électrode/électrolyte conduit à une amélioration très significative des propriétés électriques des cellules SOFC élémentaires et, par extension, d'une pile complète. Si les résultats de cette modélisation démontrent que la présence de motifs géométriques périodiques aux interfaces, quels qu'ils soient, conduit à l'augmentation des surtensions, d'activation à la cathode et de concentration à l'anode, elles sont très largement contrebalancées par une très forte augmentation des densités de courant aux abords de ces motifs, conséquence directe d'une multiplication du nombre de TPB sollicités dans les zones où les matériaux d'électrodes sont confinés. La question essentielle, qui sera traitée dans ce chapitre, est de savoir si la réalisation expérimentale de telles interfaces architecturées est possible avec des techniques raisonnablement disponibles et n'ajoutant pas un surcoût rédhibitoire aux cellules. Il s'agira donc ici d'identifier, parmi les techniques disponibles au laboratoire, un procédé ou une séquence de procédés permettant la réalisation de motifs périodiques dont la forme (pyramidale, ellipsoïdale, parallélépipédique) et les dimensions (largeur 2L et hauteur H, et espacement D) sont maîtrisables et en cohérence avec la modélisation, sur la surface d'une anode support crue, sur laquelle sera ensuite déposé un électrolyte suffisamment mince pour que l'architecturation soit aussi perçue du côté cathodique lors du dépôt ultérieur du matériau de cathode.

Concernant l'épaisseur de l'anode support, le meilleur compromis devra être recherché entre la bonne tenue mécanique de l'assemblage, des pertes ohmiques raisonnables et des surtensions d'activation acceptables. Par ailleurs, le réseau poreux de l'anode, caractérisé par la distribution en volume et en taille des pores, sa percolation et sa tortuosité, devra être optimisé afin de limiter les surtensions de concentration, importantes à fortes densités de courant et susceptibles de l'être encore davantage en présence d'une architecturation aux interfaces ; il s'agira donc de repousser vers les fortes densités de courant les courants à saturation à l'anode i_{as} et à la cathode i_{cs}. Etant donné que les pertes d'activation sont régies par les processus de transfert de charges au sein des électrodes, et plus particulièrement dans des zones actives au voisinage des interfaces électrolyte/électrode, qui s'étendent sur quelques dizaines de

micromètres, l'architecturation aux interfaces conduit à l'augmentation du volume de ces zones actives et donc à l'augmentation de la densité de TPB concernés, et par conséquent des courants d'échange i_o qui sont limitants à faible courant de polarisation. Cette stratégie, détaillée dans une première partie, sera expérimentée sur une anode support.

Pour ce qui concerne l'électrolyte, le procédé de mise en forme devra permettre de revêtir la surface de l'anode support en épousant la forme du motif préalablement créé, tout en assurant une épaisseur de dépôt suffisamment faible, typiquement bien inférieure à L, pour que du matériau de cathode puisse être confiné au sein de ce motif. La modélisation prévoyant un gain substantiel en performances pour une épaisseur de l'ordre de 10 µm, c'est cette valeur que l'on prendra comme objectif.

Outre le gain en performances lié à des considérations d'épaisseur macroscopique des composants, l'augmentation de la densité de courant apportée par la présence de motifs dépend directement des paramètres géométriques H, L, et D, à microstructure et morphologie équivalentes pour chacun des composants de la cellule. Le choix de ces paramètres doit se faire en se basant sur les considérations suivantes :

- bien que permettant de développer efficacement les surfaces d'échange, une profondeur H du motif importante est nuisible à la diffusion du dioxygène vers l'électrolyte dans le compartiment cathodique, d'autant plus dans le cas d'un motif confinant fortement le matériau d'électrode localement ; par ailleurs, H ne doit pas être trop élevée au risque que les parois du motif inhibent l'évacuation de l'eau parallèlement à l'interface du côté anodique, comme le suggère l'augmentation des surtensions de concentration dans ce compartiment ;

- l'espacement entre deux motifs, ainsi que sa largeur 2L, doit être paramétré de sorte que la densité de motifs par unité de surface soit la plus importante possible, effectif pour des valeurs de D petites, et dans un même temps que l'eau puisse s'évacuer facilement entre les motifs, zone à fortes surtensions de concentration et de production d'eau, par le réseau poreux de l'anode. Ce dernier prérequis est vérifié lorsque les motifs ne sont pas trop proches, donc pour les valeurs plus élevées de D ;

- il n'y a aucun gain en nombre de TPB sollicités à anticiper si la demi largeur L du motif (resp. le demi-espacement D/2 entre motifs) est inférieure à l'épaisseur de la couche active de

la cathode (resp. de l'anode) ; au contraire, si L est effectivement inférieur à cette épaisseur (resp. D/2), le volume de couche active confiné diminuera, et donc le nombre de TPB sollicités N_{TPB} dans la cathode (resp. anode) ; par exemple, pour un motif parallélépipédique, N_{TPB} diminuera selon :

$$N_{TPB} = d_{TPB} \times V = 2\times t\times[H\times l + 2\times(L-l)\times l] \quad (76)$$

où d_{TPB} est la densité de TPB par unité de volume, V le volume de couche active dans la cathode et l son épaisseur, H et L > 0 respectivement la hauteur et la demi-largeur du motif, et t une profondeur arbitraire dans la direction perpendiculaire à L et H.

Ce chapitre traitera donc successivement de l'architecturation de l'interface anode/électrolyte, de la fabrication de l'anode, de l'électrolyte et de la cathode, en collant au mieux aux considérations morphologiques précédentes, puis de la caractérisation électrochimique d'une cellule complète à interfaces planes et d'une cellule complète à interfaces architecturées.

2. Mise en oeuvre expérimentale

2.1. Génération de motifs géométriques périodiques aux interfaces : choix des outils

Après élaboration de l'anode support par coulage en bande (descriptif du procédé en annexe), puis séchage, l'objectif est la réalisation d'un motif périodique de surface, dont la forme (ellipsoïdale, pyramidale et cubique) et les dimensions caractéristiques (largeur 2L, hauteur H, espacement D) se rapprochent au plus près de celles qui ont été implémentées dans le modèle électrochimique décrit au chapitre III. Pour ce faire, plusieurs stratégies sont envisageables : à l'échelle industrielle, la gravure de motifs très fins, de dimensions nanométriques ou micrométriques, est réalisable par ablation laser, stéréo-lithographie ou impression 3D, etc [1,2] ; dans notre cas, et compte-tenu des dimensions caractéristiques visées (2L et H ~ 100 µm, D ~ 100-200 µm), des moyens expérimentaux moins sophistiqués, moins coûteux et plus faciles à mettre en oeuvre ont été utilisés. Ceux-ci ont été quelquefois susceptibles d'imposer certaines contraintes géométriques nous éloignant des cas idéaux traités en modélisation et dont il a fallu s'accommoder, mais qui ne nous apparaissent en aucun cas dommageables dans la mesure où dans chaque cas une grande surface d'échange a été développée, des volumes

d'électrode ont été confinés et la présence de points singuliers relevée, conditions sine qua non pour l'augmentation des courants d'échange.

Les premiers essais ont été réalisés par estampage à froid sur la surface crue de l'anode coulée à l'aide d'un canevas en Poly-Ethylène-Téréphtalate (PET) à maillage carré et parois cylindriques (diamètre du fil nominal : ~ 240 µm ; ouverture de la maille : ~ 740 µm), pour la réalisation d'un motif périodique de géométrie complémentaire après application d'une pression, à savoir un motif carré de canaux à section elliptique (figure IV-1). Dans ce cas, la largeur 2L des canaux sera contrôlée par le diamètre du fil, tandis que la distance D les séparant sera imposée par l'ouverture de la maille du canevas. Bien évidemment, des dimensions caractéristiques nettement inférieures sont attendues après le retrait de frittage.

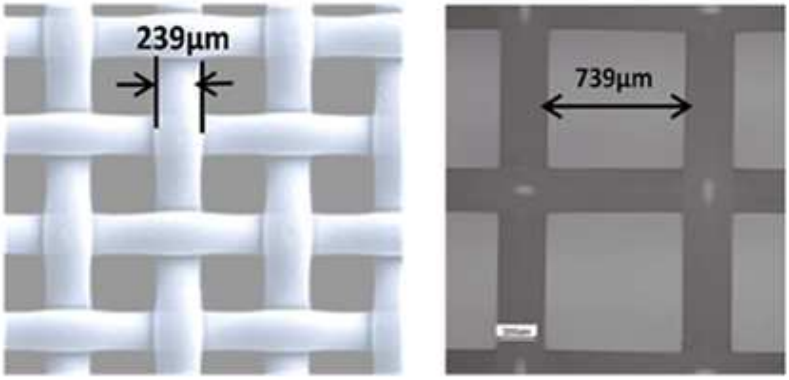


Figure IV-1. Photographies de grilles en PET fournies par la société SEFAR.

La deuxième série d'essais d'estampage à froid a été réalisée à l'aide de moules en époxy (figure IV-2a) et de moules en silicone (figure IV-2b) fabriqués par modelage d'une pâte en silicone. L'impression a été réalisée en appliquant une pression uniaxiale de 1,5 tonne sur l'ensemble {moule-anode}, l'anode étant crue et en cours de séchage.

Bien que commode à mettre en oeuvre a priori, ce procédé d'estampage contraint les solvants contenus dans la bande d'anode crue à s'évacuer au niveau de l'interface moule/bande coulée, provoquant un ramollissement du silicone ou de l'époxy à l'interface avec l'anode et favorisant l'accrochage lors du pressage au détriment du démoulage. Pour cette raison, cette technique s'est avérée difficile à mettre en œuvre avec des moules organiques, et nous nous sommes tournés vers des moules en aluminium (figure IV-3). Par commodité d'usinage, nous

nous sommes orientés vers la conception de moules en aluminium à motifs pyramidaux simples et tronqués.

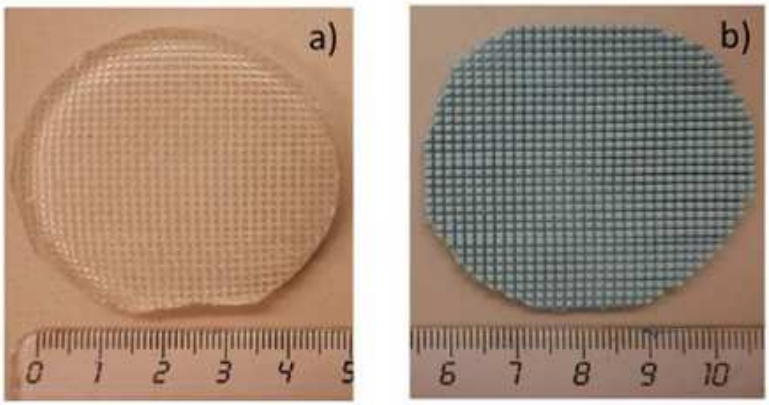


Figure IV-2. Photographies d'un (a) moule en époxy fabriqué à partir d'une (b) matrice en silicone.

Deux types de moule en aluminium de 40 mm de diamètre à motifs pyramidaux simples (figure IV-3, a et b), différant par l'angle au sommet θ de la pyramide, ont été fabriqués par fraisage de précision à l'atelier du Centre des Matériaux (figure IV-3, c et d). Ces moules seront nommés par la suite M1 et M2 correspondant respectivement à des angles au sommet de 45° et 90°.

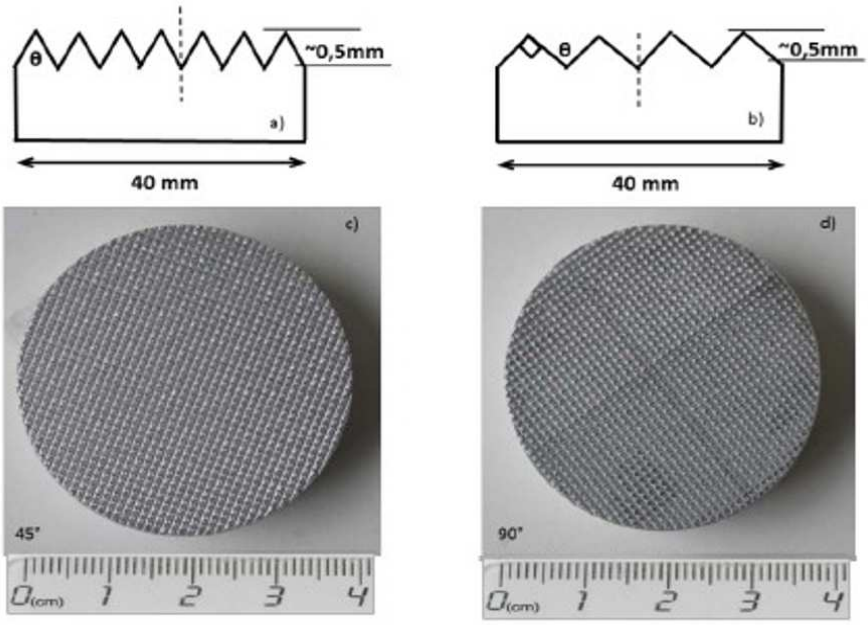


Figure IV-3. (a,b) Schéma en coupe des moules M1 (θ = 45°, L calculé = 0,21 mm) et M2 (θ = 90°, L calculé = 0,5 mm), (c,d) Photographies des moules M1 et M2 en aluminium correspondants.

Les dimensions caractéristiques réelles des moules utilisés M1 et M2 (demi-largeur L du motif, espacement D entre deux motifs et profondeur H du motif) ont été extraites par profilométrie laser (H ~ 500 µm, D ~ 60-100 µm, L ~ 350-450 µm). Un troisième moule en aluminium dont les motifs sont des pyramides tronquées, nommé M3, de même diamètre que les précédents, a été fabriqué (H = 160 µm, D = 150 µm, largeur moyenne <2L> = 500 µm) (voir tableau IV-1). Les dimensions de l'empreinte des motifs sur les bandes frittées ont été mesurées aussi par profilométrie laser. Les moules permettent donc d'imprimer un motif dont les dimensions sont du même ordre de grandeur de celles des couches d'anode crue (600 µm) et frittée (500 µm). Il n'est pas surprenant que les dimensions calculées soient différents de celles des moules usinés, elles-mêmes différentes de l'empreinte à cru, puis après frittage, puisque les matériaux passent alternativement par une phase de séchage, puis de frittage, avec des variations dimensionnelles afférentes. Les mécanismes de diffusion à l'œuvre lors du frittage auront aussi tendance à émousser tout angle aigu. La présence d'un motif périodique à l'interface anode/électrolyte accroît la surface d'échange entre ces deux composants d'un facteur d'expansion λ défini comme étant le rapport de la surface de l'interface électrode/électrolyte architecturée sur la surface plane correspondante avant impression des motifs (77) :

$$\lambda = (\text{surface développée par le motif}) / (\text{surface développée sans motif}) \qquad (77)$$

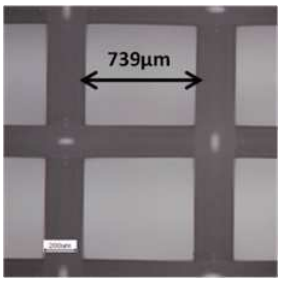
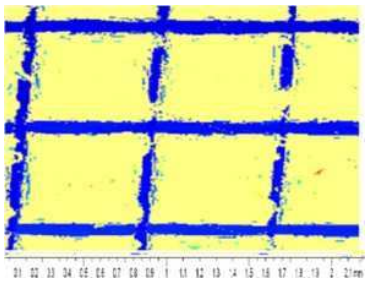
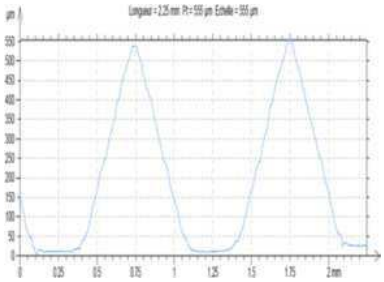
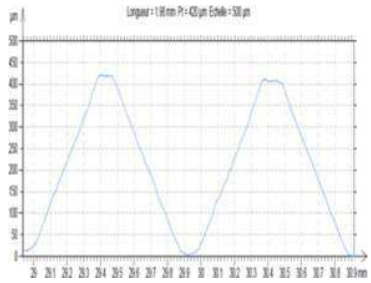
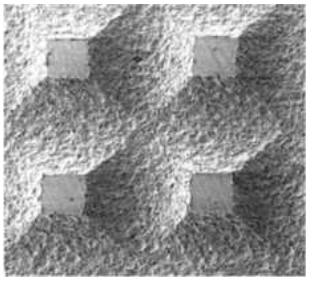
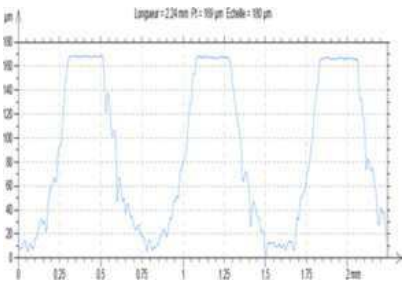
En appliquant cette formule au cas d'un moule à motif périodique ellipsoïdal (ici H ~ D/2 ~ 110 µm) ou pyramidal simple (M1, M2) ou tronqué (M3), et en introduisant les paramètres caractéristiques D, L et H, l'expression (77) devient :

(grille)
$$\lambda = \frac{4\times\pi\times L\times\sqrt{\left(D^2+4H^2\right)/8}+\left(4L^2+D^2\right)}{\left(D+2L\right)^2} \qquad (78)$$

(M1, M2)
$$\lambda = \frac{4L\times\sqrt{H^2+L^2}+D\times\left(D+4L\right)}{\left(D+2L\right)^2} \qquad (79)$$

(M3)
$$\lambda = \frac{6L\times\sqrt{L^2/4+H^2}+L^2+D^2+4DL}{\left(D+2L\right)^2} \qquad (80)$$

Tableau IV-1. Récapitulatif des différents outils utilisés pour la création de motifs.

	Optique / MEB	Profilométrie	Dimensions	λ
Grille			L = 370 µm D = 220 µm H = 110 µm	1,20
M1			L = 375 µm D = 100 µm H = 550 µm	1,60
M2			L = 420 µm D = 60 µm H = 500 µm	1,48
M3			L = 250 µm D = 225 µm H = 160 µm	1,22

Les dimensions caractéristiques obtenues par les techniques décrites ci-dessus ne peuvent pas être beaucoup plus fines que ce qui est donné dans le tableau précédent, pour des raisons inhérentes aux procédés eux-mêmes qui restent simples et très peu onéreux. Les valeurs de D, H et L restent cependant raisonnablement proches de celles qui ont été retenues pour la

modélisation, avec sans doute une légère perte de densité de motifs (D plus grand que dans la modélisation, en particulier pour les moules en matériaux organiques, ce qui conduit aux densités de motifs suivantes variant en $(2L+D)^{-2}$: 1,09 motifs/mm^2 [grille], 1,38 motifs/mm^2 [M1], 1,23 motifs/mm^2 [M2] et 1,90 motifs/mm^2 [M3]) et une petite augmentation des surtensions de concentrations cathodique et anodique (H plus grand que prévu, en particulier pour les moules M1 et M2, où H est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'anode). La géométrie ainsi que les dimensions caractéristiques de ce moule sont répertoriées dans le tableau IV-1.

2.2. Architecturation de la surface des anodes

Les quatre matrices d'estampage développées ont été utilisées pour imprimer des motifs à la surface d'un empilement de six bandes coulées et pressées à froid avec matrice sous 2 tonnes pendant 48 heures, puis séchées. Après pressage, les dimensions caractéristiques du motif périodique ellipsoïdal imprimé (matrice en grille polymère) sont proches, quoiqu'inférieures, de celles du gabarit en polymère utilisé (figure IV-3). Les motifs ont une largeur 2L de 200 µm et sont espacés d'une valeur de D de 640 µm.

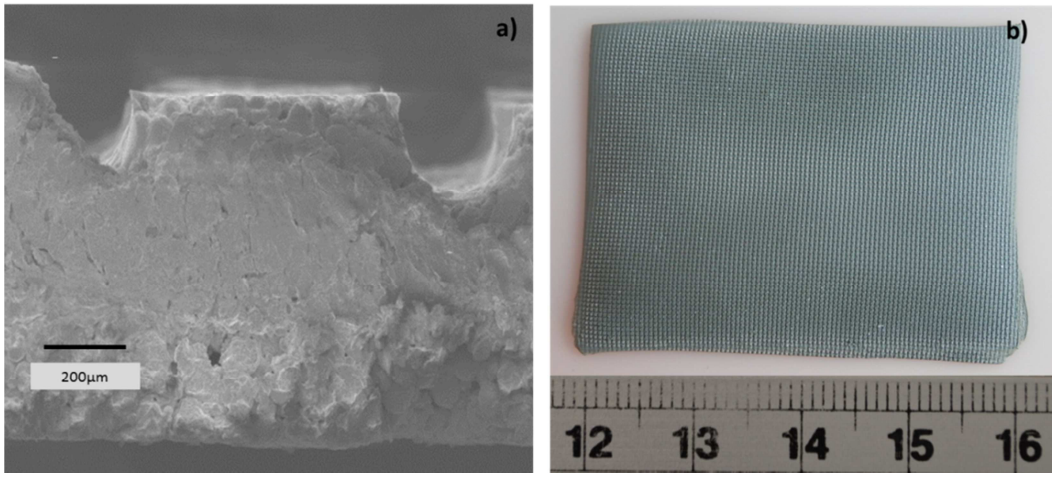


Figure IV-4. (a) Micrographie électronique en vue de coupe et (b) photographie de la surface d'une anode support crue architecturée à l'aide de la grille en PET.

Les tests d'impression en surface de l'anode crue réalisés avec les deux moules en aluminium M1 et M2 sont présentés sur la figure IV-5. Les échantillons pressés à l'aide des moules M1, M2 ne présentent pas une surface homogène, ce qui est sans doute imputable à un gradient de

densité dans le matériau cru lié à la présence de liquide résiduel. Une fluctuation des valeurs des paramètres caractéristiques D, H et L sera donc attendue dans ce cas.

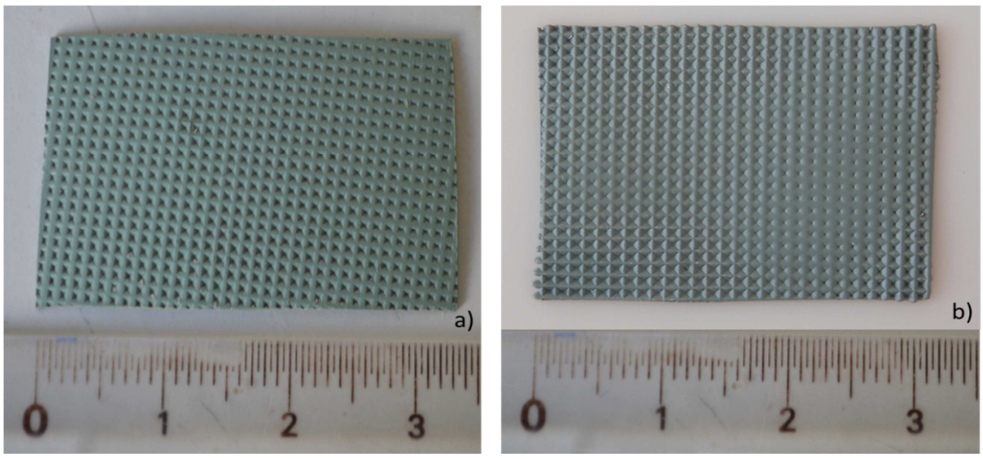


Figure IV-5. Photographie d'une anode support crue pressée par (a) le moule M1 (θ = 45°) et (b) le moule M2 (θ = 90°).

2.3. Procédés d'élaboration de l'électrolyte

L'étape postérieure à la création de motifs en surface de la bande crue d'anode consiste à déposer un électrolyte dense dont l'épaisseur d'environ 10-15 µm est très inférieure aux dimensions caractéristiques du motif périodique, et ainsi se rapprocher des conditions géométriques simulées dans le chapitre III. Ici, il s'agira d'identifier la ou les techniques de dépôt (détaillés en annexe) qui permettront d'atteindre cet objectif. De nombreux procédés, tels que la sérigraphie (screen printing) [3-4], l'enduction centrifuge (spin coating) [5-6], l'enduction par trempage (dip-coating) [7], le coulage en bande (tape casting) [8-9], la pulvérisation cathodique (spray-coating) [10], le dépôt de monocouches atomiques (ALD) [11-13], et le dépôt laser pulsé (PLD) [14], ont déjà été mis en œuvre pour déposer des électrolytes denses sous la forme de couches minces (~ 100 nm jusqu'à 5 µm) ou semiépaisses (> 5 µm), sur des supports d'anode poreux. Pour se rapprocher des géométries étudiées dans le chapitre III, l'électrolyte dense déposé devra épouser à épaisseur constante la topographie imposée par le motif en surface de l'anode support architecturée. Compte-tenu de cette contrainte technique, le procédé qui semble être le plus approprié est le dépôt de monocouches atomiques, plus communément appelée Atomic Layer Deposition (ALD) [15]. Cette technique (voir descriptif en annexe) permet de produire des couches très minces (< 100 nm), denses, homogènes (en termes de composition et d'épaisseur), parfaitement couvrantes,

sur des substrats denses ou poreux pouvant présenter ou non un fort rapport d'aspect, et ce avec une excellente adhérence et en escamotant l'étape de frittage. Ces dépôts ont été réalisés en collaboration avec l'équipe I2E (Interfaces, Electrochimie et Energie) de l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech (IRCP). Bien que l'ALD soit parmi les techniques de dépôt les plus prometteuses pour répondre à nos besoins, nos essais se sont limités à la composition YDC15 ($Ce_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$; voir annexe), bien maîtrisée par l'équipe I2E. En raison d'une panne de l'appareil, les dépôts de couches atomiques d'YSZ n'ont pas pu être obtenus. Les dépôts d'électrolyte ont alternativement été aussi assurés à l'aide de deux techniques disponibles au Centre des Matériaux de MINES ParisTech : l'enduction par immersion, appelée communément « dip-coating » et la filmographie aussi nommée « bar Coating ». Pour chaque technique, deux tests de dépôt d'YSZ sur une anode support NiO-YSZ ont été réalisés à partir d'une même suspension dont la formulation chimique est détaillée dans le tableau IV-2. Le solvant est un mélange binaire de méthyléthylkétone (MEK) et d'alcool éthylique (EtOH). Une faible quantité de glycérol (qui agit comme agent de surface pour modifier la tension superficielle) a été ajoutée. Les résultats du dépôt par la technique d'enduction par immersion et la filmographie sont illustrés sur la figure IV-6.

Tableau IV-2. Formulation chimique de la suspension d'YSZ.

	MEK	**EtOH**	**PEG**	**PVB**	**Glycérol**	**8YSZ**
Masse / g	4,5	17,5	1,6	4,5	0,25	12,0

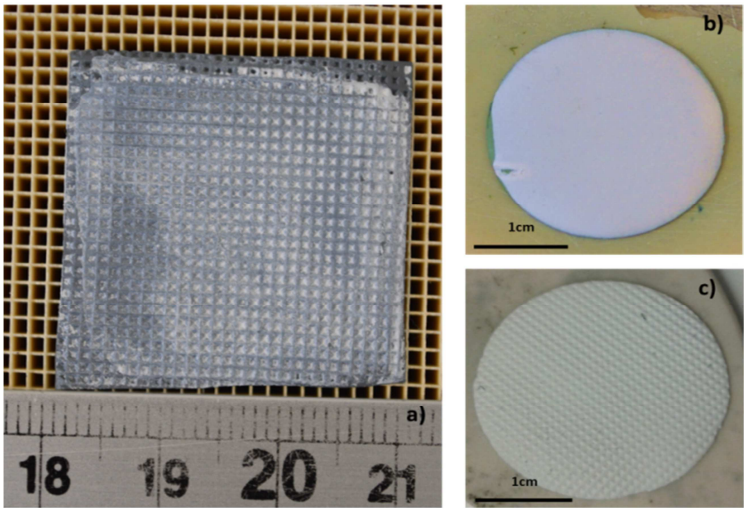


Figure IV-6. (a) Photographie de la surface d'une anode support architecturée à l'aide du moule M2, revêtue de deux couches d'électrolyte par filmographie, (b,c) Photographies d'un dépôt de deux couches d'électrolyte par enduction par immersion : (b) dans le cas d'une anode support à interface plane et (c) dans le cas d'une anode support à interface architecturée.

La composition et la concentration C de la suspension colloïdale ainsi que la vitesse d'extraction du substrat sont des paramètres qui conditionnent la microstructure et la texture du dépôt obtenu. Une vitesse d'extraction constante garantit un séchage par évaporation plus homogène et une meilleure répartition du matériau à déposer. L'avantage de la filmographie réside en la possibilité de chauffer le substrat au cours du dépôt, ce qui permet, dans une certaine mesure, de réduire le gradient de porosité qui apparaît dans l'épaisseur de la couche lors du séchage. Les micrographies électroniques rassemblées sur la figure IV-7 montre la microstructure d'un revêtement d'électrolyte réalisé par dépôt successif de deux couches via l'enduction par immersion et la filmographie, puis fritté à 1350°C pendant 3 heures. Par filmographie, des dépôts d'électrolyte d'épaisseurs 10 et 15 µm ont été obtenus respectivement sur des surfaces plane et architecturée. On note que le revêtement d'YSZ déposé par filmographie est moins épais que celui obtenu par enduction par trempage (resp. 10-15 µm et 50 µm).

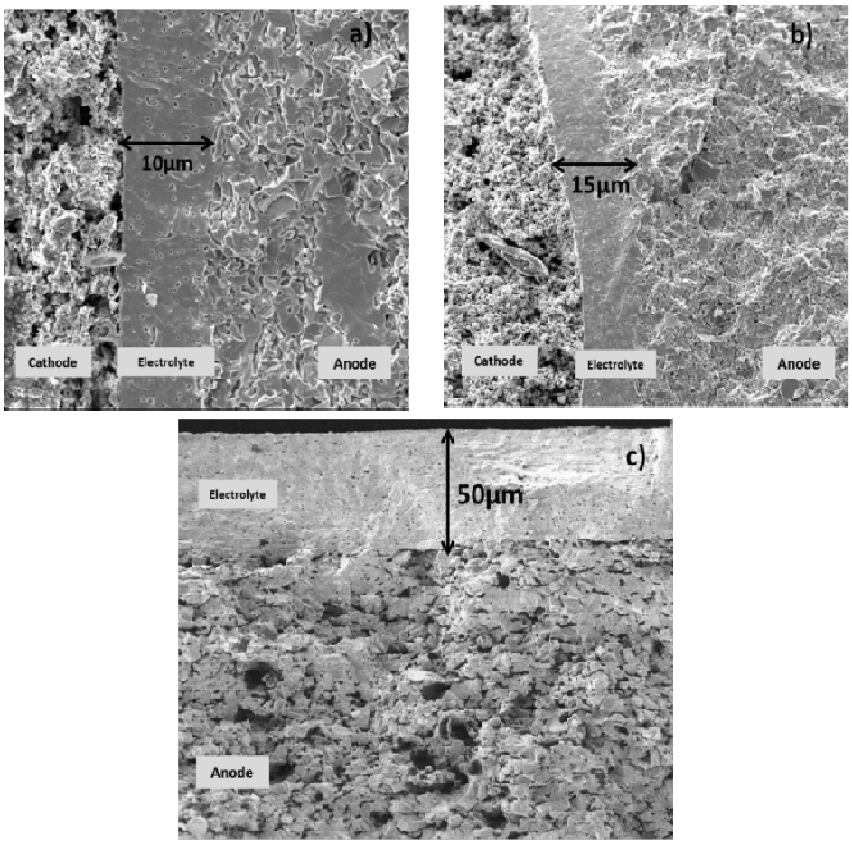


Figure IV-7. (a,b) Micrographies électroniques d'une section d'un électrolyte déposé par filmographie sur une anode (a) plane et (b) architecturée, (c) Micrographie électronique enregistrée sur la tranche d'une bicouche anode/électrolyte à interface plane ; l'électrolyte a été déposé sur la surface du substrat par enduction par immersion puis fritté à 1350°C pendant 3 heures.

Compte-tenu de ces résultats, et recherchant à atteindre les géométries simulées dans le paragraphe 3.2 du chapitre III, la filmographie a été choisie pour le dépôt de l'électrolyte. Une épaisseur d'électrolyte aux alentours de 10 µm sera systématiquement recherchée afin d'établir des comparaisons entre les performances électrochimiques des cellules mesurées et celles obtenues par modélisation numérique.

2.4. Fabrication de bicouches anode/électrolyte architecturées

2.4.1. Frittage séquencé du couple anode/électrolyte

L'organigramme de la figure IV-8 décrit la mise en place d'une séquence de procédés de fabrication d'une bicouche anode/électrolyte architecturée incluant deux étapes de frittage : un premier protocole, où le support anodique est élaboré par coulage en bande puis fritté à 1350°C pendant 3 heures, puis où l'électrolyte est déposé par filmographie sur l'anode, l'ensemble étant enfin fritté à 1350°C pendant 3 heures.

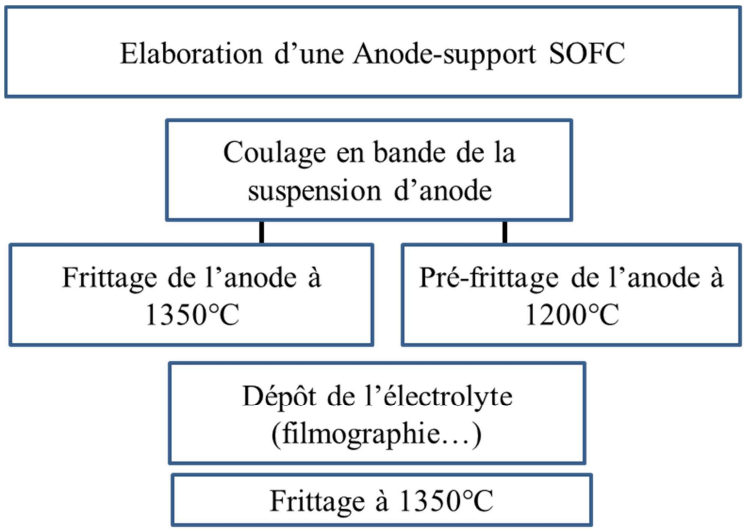


Figure IV-8. Procédés de fabrication d'une bicouche anode/électrolyte.

Un deuxième protocole où le support anodique est partiellement fritté à 1200°C pendant 2 heures, puis revêtu d'un électrolyte, l'ensemble étant alors fritté de la même manière à 1350°C pendant 3 heures. Le pré-frittage présente l'intérêt de pouvoir déposer l'électrolyte sur une anode déjà partiellement consolidée, mais qui possède encore une capacité de retrait

significative pour l'étape finale de co-frittage, ce qui permet de limiter les décohésions par délaminage entre anode et électrolyte. Les conditions opératoires du frittage retenues sont celles qui garantissent la densification de l'électrolyte (densité relative supérieure à 95%, ce qui est généralement admis comme étant le seuil au-delà duquel toute porosité résiduelle est fermée) et le maintien d'un taux de porosité au moins égal à 30% en volume dans l'anode support.

La mise en œuvre du frittage de l'électrolyte sur un support d'anode pré-fritté est une situation intermédiaire entre un frittage réalisé en deux étapes et un co-frittage. Toutefois, la figure IV-9 montre que ce protocole opératoire ne permet pas de densifier suffisamment l'électrolyte qui, mécaniquement lié à l'anode pré-frittée à capacité de retrait réduite, n'a pu assurer son retrait de densification complètement. Deux solutions alternatives sont susceptibles de contourner cet écueil : procéder par ajout d'additifs de frittage dans la barbotine d'électrolyte, ou déposer l'électrolyte sur le support d'anode, puis réaliser un co-frittage de l'assemblage anode/électrolyte à 1350°C pendant 3 heures. La première voie s'est révélée infructueuse par l'ajout de ZnO ou Fe_2O_3 [1618] (figure IV-10) ; nous nous sommes donc orientés vers le cofrittage de la bi-couche.

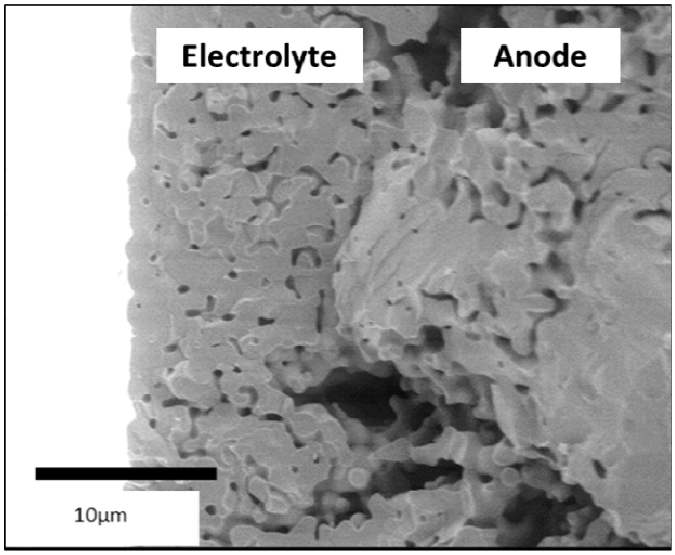


Figure IV-9. Micrographie électronique d'une bicouche anode/électrolyte à interface architecturée. L'électrolyte a été déposé par filmographie sur un support d'anode pré-consolidé à 1200°C pendant 2 heures, puis fritté à 1350°C pendant 3 heures.

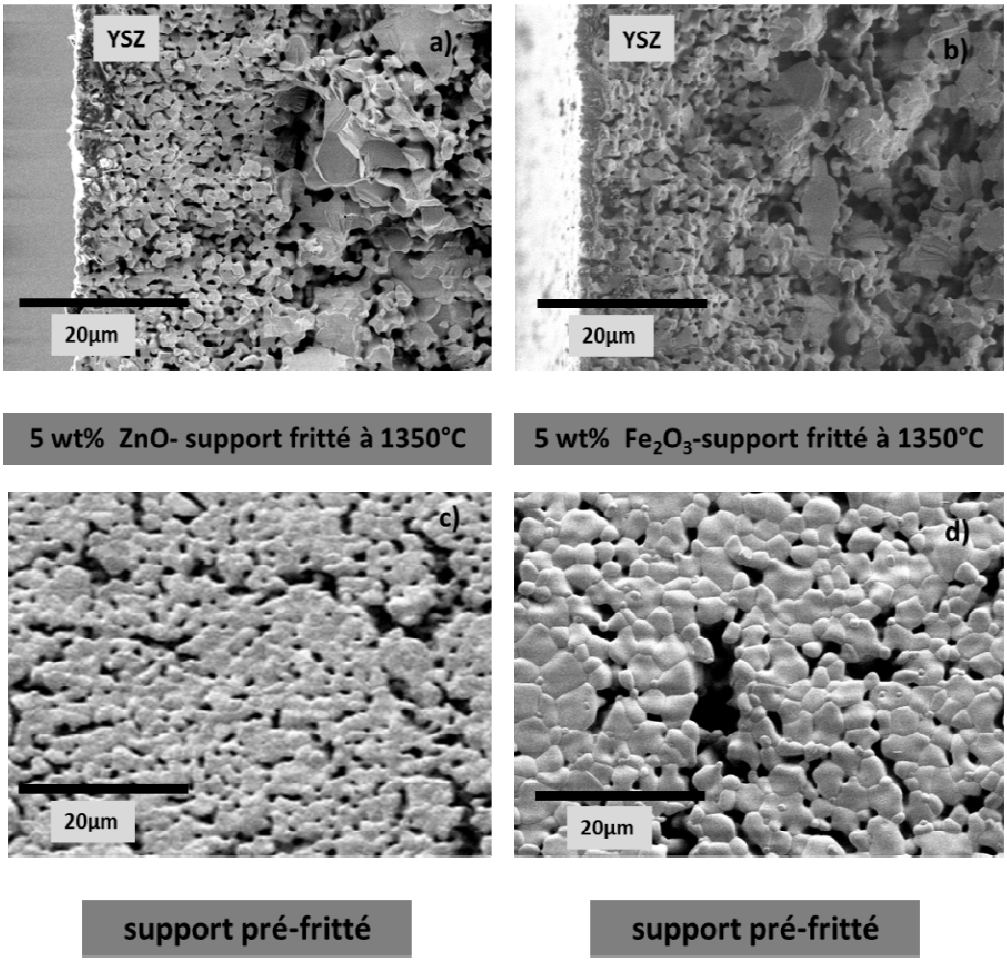


Figure IV-10. Micrographies électroniques d'un dépôt d'électrolyte après densification sur un support d'anode (a),(b) fritté à 1350°C et (c), (d) pré-fritté à 1200°C suite à l'addition (a),(c) d'oxyde de zinc et (b), (d) d'oxyde de fer.

2.4.2. Cofrittage du couple anode/électrolyte

Le co-frittage d'un système multicouche est une opération économiquement et énergétiquement viable car elle s'effectue en une seule étape. Néanmoins, en raison de propriétés thermo-mécaniques très contrastées entre les deux matériaux en contact, ici YSZ et NiO-YSZ (retraits de frittage différentiels, coefficients d'expansion thermique (TEC) respectivement de $10{,}1(2)\times10^{-6}$ K^{-1} pour YSZ et $13{,}2(2)\times10^{-6}$ K^{-1} pour le composite NiO-YSZ) [19]), le contrôle de la planéité nécessite d'optimiser le scénario thermique mis en œuvre lors du traitement en température. Cette inadéquation des coefficients de dilatation, ainsi que la différence des cinétiques de frittage de ces matériaux, sera susceptible d'initier des fissures en cours de refroidissement (figure IV-11a), de provoquer une délamination à l'interface et/ou à une déformation (courbure, enroulement, flambage) de l'empilement

(figure IV-11b) précipitée par le composant présentant la vitesse de retrait la plus importante [20,24,25], ici l'électrolyte YSZ. Les études expérimentales et numériques ont prouvé l'intérêt de procéder à un co-frittage sous charge afin de limiter, voire même éviter, la déformation de l'empilement [21]. Les résultats indiquent qu'une charge de compression de 12 g cm^{-2} (1177 Pa) appliquée sur un empilement du même type que le nôtre permettait de minimiser sa déformation. Un travail mené par H. Park *et al.* [22] détaille la préparation d'une anode support plane par coulage en bande, laminage puis frittage sous une charge de 11,29 g cm^{-2} (1107,4 Pa). Une anode plane et à performances « optimisés » a été fabriquée par J. Myung *et al.* [23] en appliquant une charge de 11,3 g cm^{-2} (1108 Pa) lors du frittage à 1350°C. Lee *et al.* ont rapporté la réalisation par co-frittage d'une cellule complète NiOYSZ/YSZ/LSM sans courbure grâce à l'application d'une faible charge de 1,02 g cm^{-2} (~ 1000 Pa) au moment précis où les matériaux présentent leur plus faible valeur de viscosité [26].

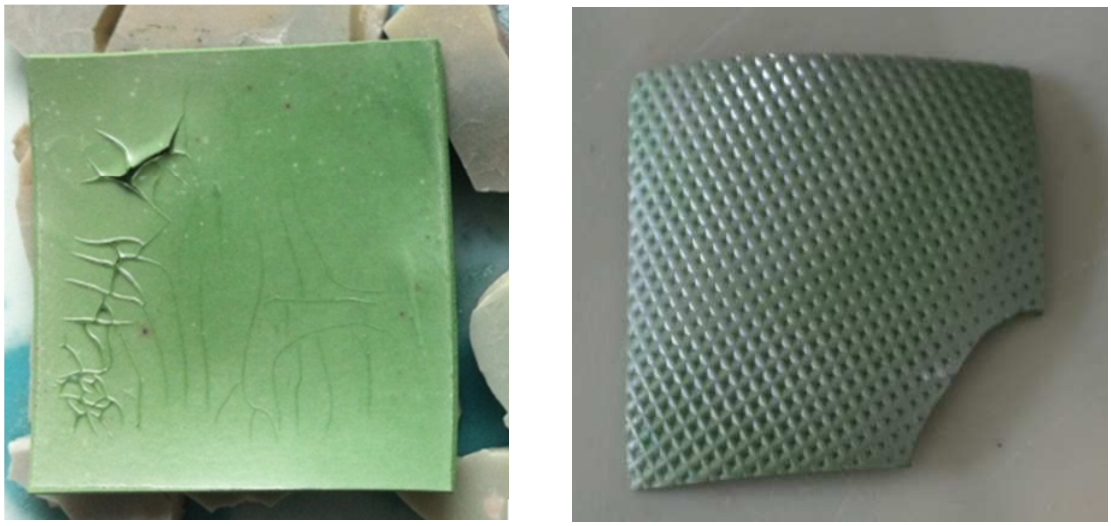


Figure IV-11. Photographies illustrant une (a) fissuration et délamination du dépôt d'électrolyte et (b) une courbure de l'empilement anode/électrolyte provoquée par un retrait différentiel lors du co-frittage réalisé à 1350°C pendant 3 heures.

Lors du co-frittage d'un assemblage anode support/électrolyte, Mücke *et al.* [27] ont mis en évidence l'évolution de la courbure d'un empilement avec la durée du plateau de frittage, tout d'abord s'orientant dans une direction, puis à l'opposée après passage par une configuration plane, déformation typique du flambage d'un objet plan et mince. Cette première déformation a été corrélée à la différence des vitesses de retrait des différentes couches tandis que les suivantes sont engendrées par fluage lors du maintien du palier en température ; les auteurs en

ont conclu qu'il ne fallait pas dépasser un temps de palier en température de 3 heures pour obtenir un empilement plan.

2.4.3. Choix de la séquence de procédés mise en œuvre

En résumé, des anodes supports crues de 600 µm d'épaisseur ont été élaborées par dépôts successifs par coulage en bande de six couches constituées d'une proportion équi-massique d'oxyde de nickel NiO et de zircone yttriée YSZ (50:50 en masse ; voir chapitre II). Un motif périodique a été gravé à la surface de ces anodes crues multicouche par estampage à froid en appliquant une force de 2 tonnes à l'aide des outils présentés dans le paragraphe 2.2. Après une étape de séchage, deux couches semi-épaisses d'électrolyte YSZ ont été déposées par filmographie afin de recouvrir parfaitement la topographie des échantillons d'anode architecturés ; notre expérience a en effet montré qu'un seul dépôt ne suffisait pas pour obtenir un électrolyte dense et recouvrant totalement la surface des motifs. Il s'ensuit une deuxième étape de séchage, puis l'ensemble est co-fritté à 1350°C pendant 3 heures, durée à ne pas dépasser au risque de provoquer une déformation de l'empilement. Le refroidissement s'est opéré en plusieurs étapes, en passant par deux paliers de 2 heures à 1200°C et 1000°C avant retour à la température ambiante, avec une rampe thermique de transition de 2°C min^{-1} afin d'éviter au maximum l'apparition de contraintes thermo-élastiques au cours du refroidissement. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux IV-3 et IV-4.

Les profilomètres 3D rassemblés dans le tableau IV-4 mettent en évidence les variations morphologiques et dimensionnelles d'un motif à l'autre, ce qui aura pour répercussion une estimation grossière des facteurs d'expansion de la surface de la bicouche après co-frittage. On peut s'attendre à un confinent du matériau d'électrode plus important dans le cas où les moules M1 et M2 sont utilisés, en raison de la présence de motifs plus profonds (valeurs de H respectivement de 140 µm et 130 µm) comparés à ceux des moules PET et M3 (valeurs de H respectivement de 65 µm et 50 µm), et donc à une densité accrue de TPB sollicités. Ces valeurs se rapprochent opportunément de celles qui ont été explorées par modélisation. Une largeur plus importante des motifs après cofrittage, en utilisant les moules M1 (2L = 420 µm) et M2 (2L = 375 µm), conduit à une densité de motifs respectivement de 1,25 et 1,56 motifs/mm², sensiblement inférieure à celle obtenue pour la grille PET (1,35 motifs/mm²) et le moule M3 (1,90 motifs/mm²). Concernant la grille en PET, une valeur de l'espacement D

de 350 µm, de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'anode (500 µm après frittage), résultera en une surtension de concentration plus faible côté anodique associée à une meilleure évacuation de l'eau.

Tableau IV-3. Récapitulatif des différentes anodes support NiO-YSZ architecturées revêtues par filmographie d'un électrolyte YSZ avant et après cofrittage à 1350°C pendant 3 heures.

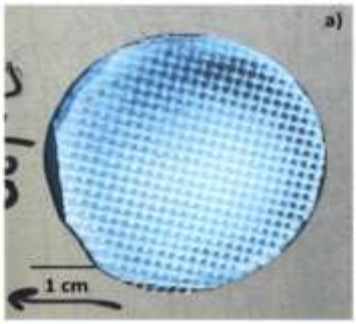
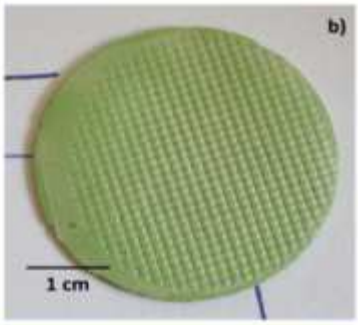
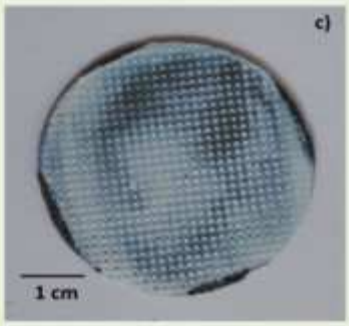
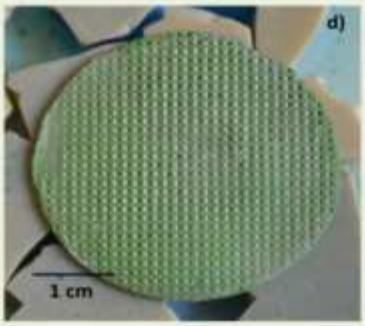
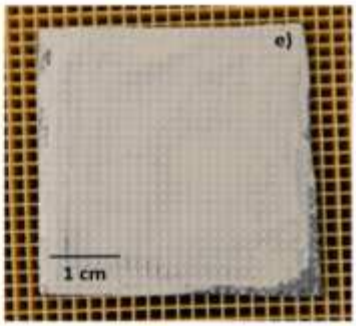
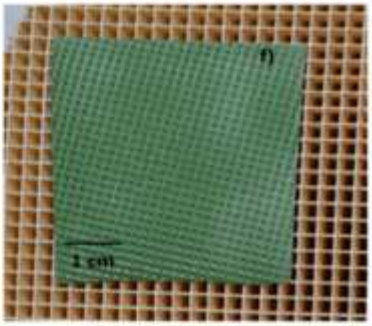
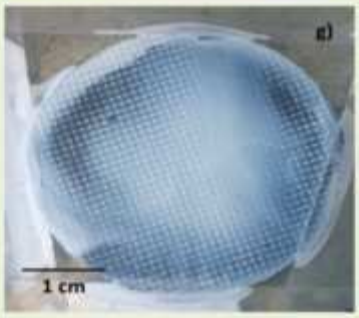
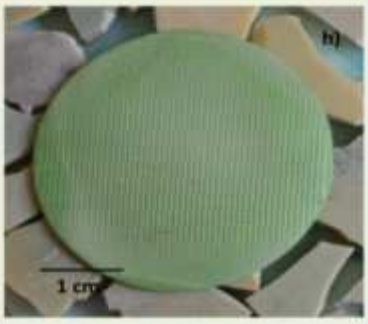
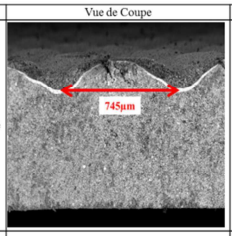
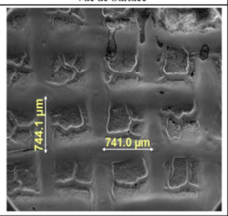
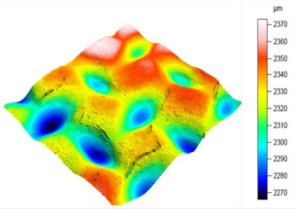
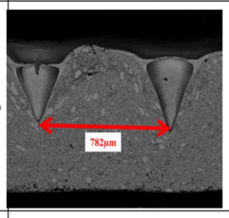
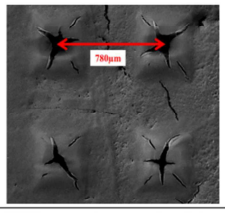
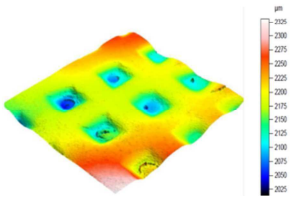
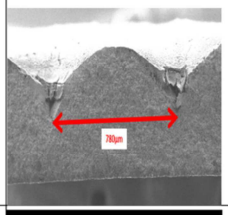
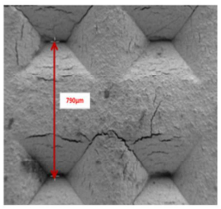
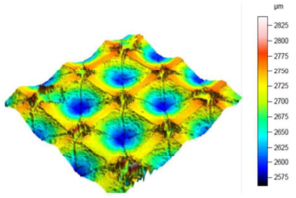
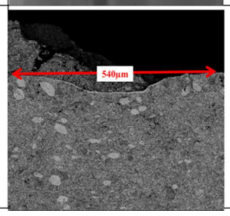
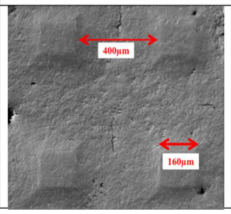
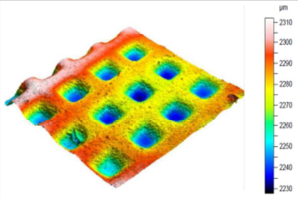
	Avant Cofrittage	Après Cofrittage
Grille		
Moule 1(45°)		
Moule 2(90°)		
Moule 3		

Tableau IV-4. Récapitulatif des caractérisations par microscopie électronique (en vue de coupe et vue de surface) et par profilométrie laser réalisées sur les bicouches anode/électrolyte cofrittés à 1350°C pendant 3 heures.

	Vue de Coupe	Vue de Surface	Profilomètre	Dimensions	Facteur d'élargissement
Ech-Grille Blanche				L=135µm D=350µm H=65µm	*Surface avec motifs* *Surface sans motifs* **λ=1,31**
Ech-Moule 1 (45°)				L=420µm D=125µm H=140µm	*Surface avec motifs* *Surface sans motifs* **λ=1,05**
Ech-Moule 2(90)				L=375µm D=50µm H=130µm	*Surface avec motifs* *Surface sans motifs* **λ=1,58**
Ech-Moule 3				L= 210µm D=100µm H=50µm	*Surface avec motifs* *Surface sans motifs* **λ=1,53**

Le moule M3 présente la profondeur de motifs la plus faible (50 µm), propice à la diffusion du dioxygène vers l'électrolyte du côté cathodique et à l'évacuation de l'eau côté anodique, mais développant une surface d'échange moindre, et un espacement D entre les motifs de 100 µm et une largeur 2L de 210 µm. D'après le calcul, la valeur du facteur d'expansion λ la plus élevée est obtenue pour le moule M2 (θ = 90°), expliquée par des dimensions H et L élevées, suivie par celle correspondant au moule M3, puis à la grille PET et enfin au moule M1 (θ = 45°). Toutes ces considérations mènent à choisir le moule M3 pour l'architecturation finale aux fins de tests de l'interface anode/électrolyte de la bicouche, le moule M2 étant délaissé car susceptible de conduire à des surtensions de concentrations importantes aux électrodes.

2.5. Fabrication de la cathode

Afin de limiter la diffusion du lanthane et du strontium à l'interface cathode/électrolyte, responsable de la formation des phases pyrochlores isolantes $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$, la littérature

suggère d'intercaler une barrière de diffusion en $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) ou en $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) entre l'électrolyte YSZ et la cathode LSCF48 [28,29]. Cette barrière devra être dense et compatible avec les deux matériaux adjacents. Pour cette raison, le meilleur compromis conduit à choisir le composite LSCF48-YSZ (50:50 en masse) comme matériau de cathode dans le cas où une barrière de diffusion en CGO est considérée [30]. Pour les autres cas, le composite LSM-YSZ sera utilisé. Les poudres de LSM et de LSCF48 sont fournies par la société Marion Technologies tandis que YSZ provient de la compagnie Tosoh.

2.5.1. Dépôt de la cathode sur bicouches anode/électrolyte architecturées

Afin de finaliser la cellule élémentaire, une cathode présentant une porosité de l'ordre de 40% en volume et dont l'épaisseur est comprise entre 50 et 70 µm a été déposée sur la surface de l'électrolyte YSZ par filmographie. Différentes suspensions organiques des trois matériaux considérés, c'est-à-dire LSM-YSZ, CGO et LSCF48-CGO, ont été préparées ; après optimisation, les formulations chimiques rassemblées dans les tableau IV-5 ont été retenues. Chaque mélange a été broyé pendant 2 heures à 500 tours par minute à l'aide d'un broyeur planétaire fourni par la société Retsch. Après dépôt, la cathode est séchée à 140°C sous air statique pendant 2 heures avant l'étape de frittage.

Tableau IV-5. Composition chimique des encres utilisées pour les dépôts de LSM-YSZ, CGO et LSCF48-CGO.* Thèse de Olivier Sanseau (2002).

Composés	**LSM-YSZ**	**CGO**	**LSCF48-CGO**
	Masse (g)		
PVB	-	-	0,27
PEG	-	-	0,5
Ethanol	-	-	4,0
Ethylcellulose	4,0	4,0	-
Alpha-terpineol	0,5	0,5	-
Dispersant	0,27	0,27	-
LSM	3,0	-	-
YSZ	3,0	-	-
CGO	-	6,0	3,0
LSCF48	-	-	3,0
Graphite	*0,9 (~ 15% en masse ou 40% en volume)	-	0,9

2.5.2. Résultats et discussion

Les dépôts de cathodes composites LSM-YSZ et LSCF-CGO, réalisés par filmographie, ont été frittés respectivement à 1150°C et 1000°C pendant 3 heures. La figure IV-12 montre la microstructure d'un dépôt du matériau composite LSM-YSZ observée à différents grandissements sur la tranche par microscopie électronique à balayage ; le dépôt est poreux et présente des tailles de grain inférieures au micron. La figure IV-13 montre la microstructure poreuse d'une cathode composite LSCF-CGO d'épaisseur 30 µm. Dans la suite, le matériau de cathode choisi sera LSCF-CGO.

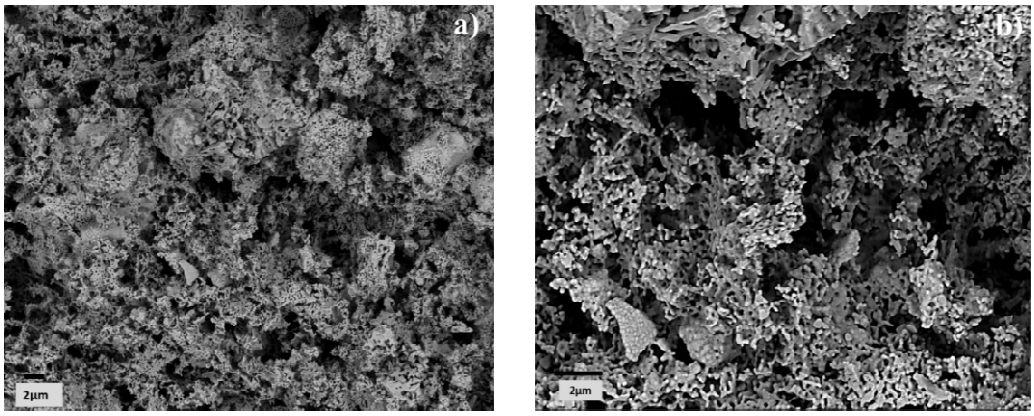


Figure IV-12. Micrographies électroniques de la section d'un dépôt de cathode LSM-YSZ réalisé par filmographie collectées en mode rétrodiffusés à différents grandissements.

3. Caractérisation électrique des cellules

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet bénéfique apporté par le contrôle géométrique de l'interface anode/électrolyte sur les performances électrochimique d'une cellule élémentaire de SOFC en configuration anode support. D'une part, l'intérêt d'une architecturation d'interfaces sera validé expérimentalement par des mesures de caractéristiques i/v réalisées sur deux cellules, l'une à interfaces planes et l'autre à interfaces architecturées, toutes choses étant égales par ailleurs. D'autre part, des mesures par spectroscopie d'impédance complexe contribueront à identifier les phénomènes à l'origine du gain en performances apporté par l'architecturation qu'il s'agira de relier aux résultats de la modélisation électrochimique du chapitre III.

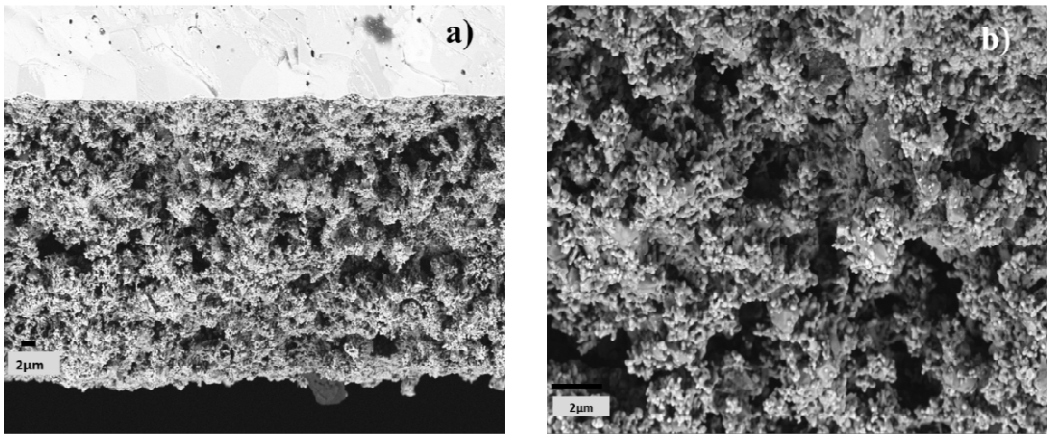


Figure IV-13. Micrographies électroniques de la tranche d'un dépôt de cathode réalisé par filmographie enregistrées en mode électrons rétrodiffusés à différents grandissements.

3.1. Description des échantillons pour les mesures électriques

Afin de pouvoir établir des comparaisons entre les performances électriques des deux cellules, des conditions expérimentales identiques ont été considérées pour les fabriquer, conditions intégralement décrites dans le paragraphe précédent. Pour rappel, les deux cellules, respectivement à interfaces planes et à interfaces architecturées (figure IV-14), ont été préparées selon le protocole suivant :

- Dépôt de six couches successives par coulage en bande pour l'élaboration de l'anode support. L'épaisseur totale de l'anode est d'environ 0,7 mm après séchage sous air statique pendant 48 heures ; laminage dans deux directions perpendiculaires, puis estampage via la matrice M3,

- L'électrolyte est déposé en deux couches successives par filmographie ; l'ensemble est co-fritté à 1350°C pendant 3 heures, puis refroidi en passant par deux paliers fixés à 1200°C et 1000°C et maintenus chacun pendant 2 heures,

- Une couche barrière de diffusion en CGO de 2-3 µm d'épaisseur a été déposée par filmographie, puis frittée à 1250°C pendant 3 heures ,

- Des cathodes identiques, en termes de microstructure et d'épaisseur, ont été déposées sur la barrière de diffusion en CGO. Le composite LSCF-CGO a été choisi comme matériau

de cathode en raison de surtensions d'activation et de résistance inférieures à celles de LSCF48. Cette cathode est déposée sur la barrière de diffusion par filmographie puis fritté à 1000°C pendant 3 heures,

- La cathode en LSCF48-CGO est revêtue d'une couche de LSCF48, comme collecteur de courant qui assurera le contact avec la grille en or.

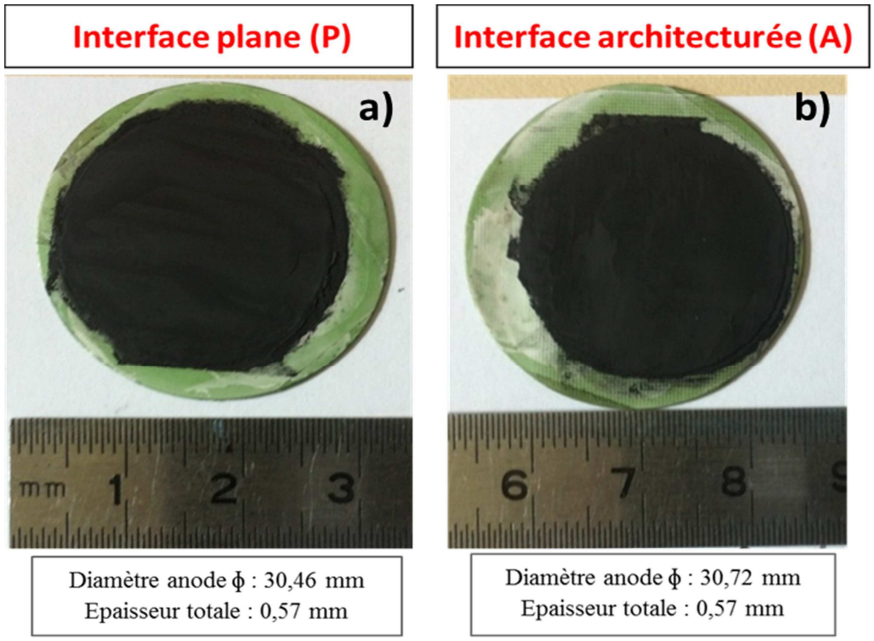


Figure IV-14. Cellules complètes à interfaces anode/électrolyte/cathode (a) planes et (b) architecturées.

La micrographie électronique de la figure IV-15 d'une coupe transverse de la pile intégrant des interfaces planes, notée P par la suite. L'électrolyte est dense et présente une épaisseur d'environ 10 µm, homogène tout le long du dépôt. La cathode LSCF-CGO est poreuse; son épaisseur d'environ 50 µm devient irrégulière aux bords de l'échantillon. La figure IV-15 permet de comparer la microstructure des différents composants des cellules de référence et architecturée. Dans les deux cas, l'électrolyte est dense mais son épaisseur est sensiblement plus petite pour la cellule architecturée. Une micrographie à plus fort grandissement permet de constater que, à proximité d'un motif, l'épaisseur de l'électrolyte varie de 5 à 7 µm sur une crête, à 15 µm dans un creux (figure IV-16).

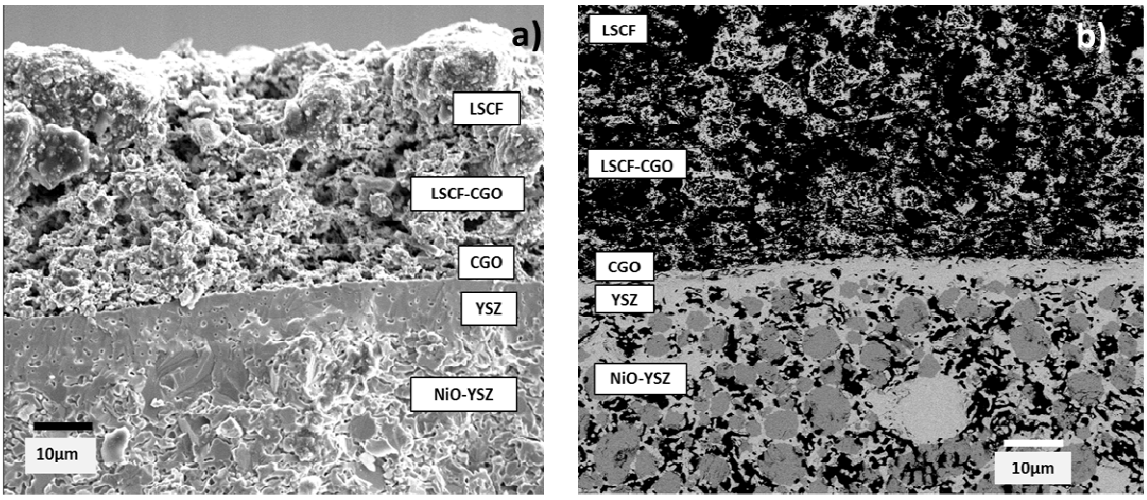


Figure IV-15. Micrographies électroniques de la tranche de la cellule à interfaces (a) planes (mode électrons secondaires) et (b) architecturées (mode électrons rétrodiffusés).

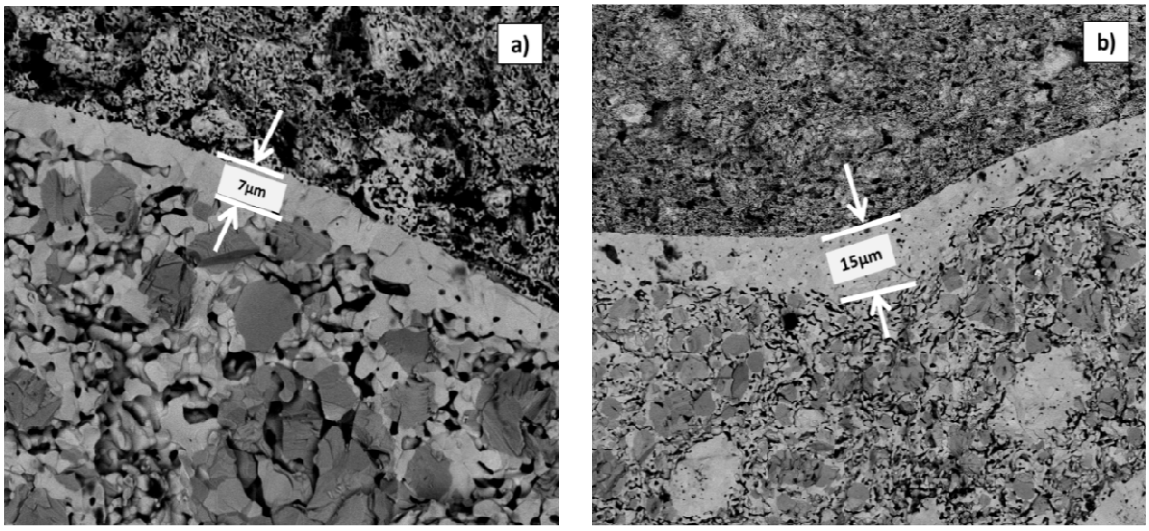


Figure IV-16. Micrographies électroniques de l'électrolyte de la cellule architecturée : (a) sur une crête, (b) dans un creux.

L'anode composite, contenant une quantité massique équivalente en YSZ et NiO, présente une porosité homogène de l'ordre de 30% en volume pour les deux cellules étudiées, comme le montre la figure IV-17. On constate l'accumulation des particules de Ni à quelques dizaines de micromètres de l'interface anode/électrolyte architecturée, non observée dans le cas d'une interface plane. Les observation en microscopie électronique permet la mesures des dimensions réelles sur la cellule frittée du motif imprimé à l'aide de la matrice M3 (figure IV18) : l'espacement D est égal à 200 µm, la profondeur H à 30 µm et la largeur L à 110 µm. Un facteur d'expansion λ de 2,43 a été calculé en prenant en compte ces dimensions réelles, à comparer avec la valeur de 3,91 calculée à partir des données du moule M3 (§ 2.1).

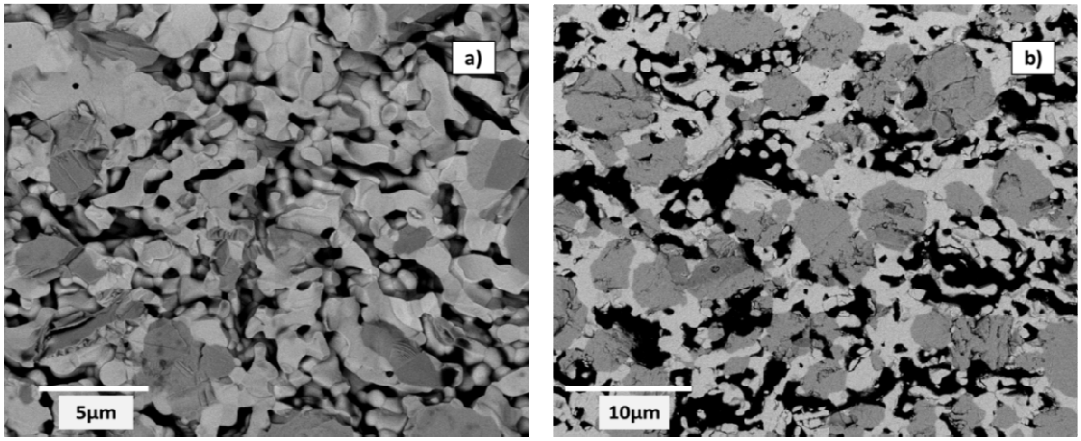


Figure IV-17. Micrographies électroniques de la microstructure de l'anode des piles (a) P (mode électrons secondaires) et (b) A (mode électrons rétrodiffusés) frittée à 1350°C pendant 3 heures. Les proportions massiques en YSZ et NiO sont de 50:50 ; l'anode renferme 30% en volume de porosité.

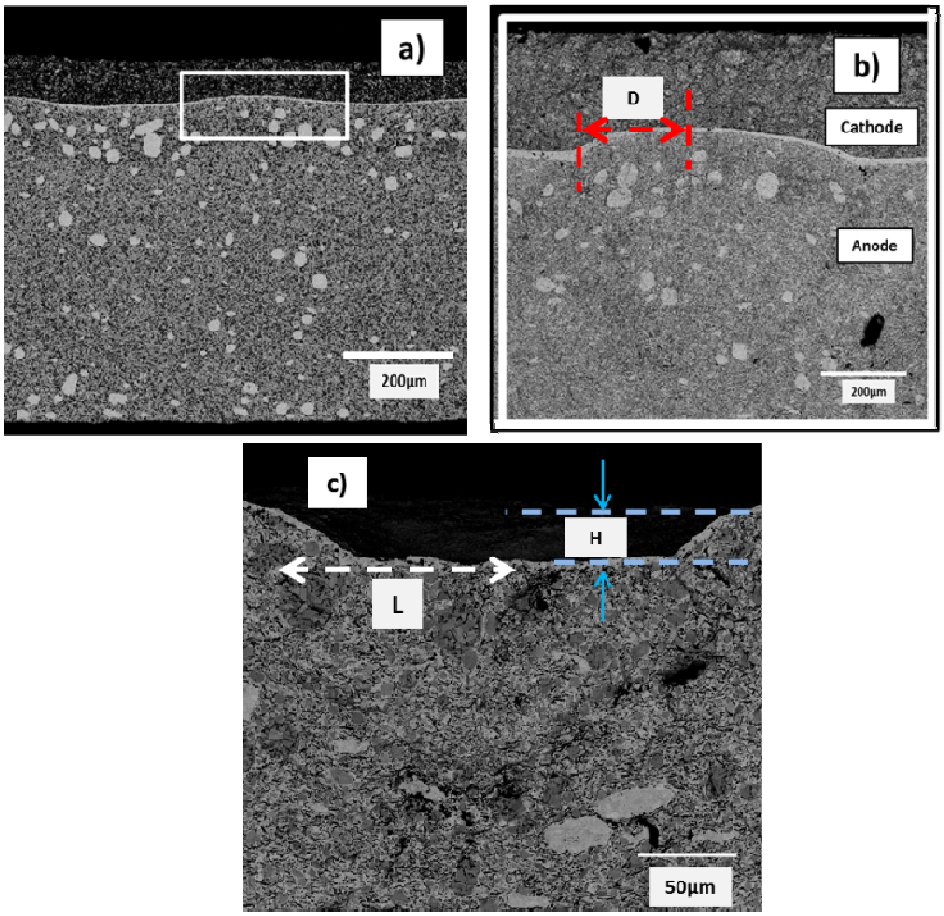


Figure IV-18. Micrographies électroniques montrant (a) la géométrie et les dimensions caractéristiques du motif à l'interface anode/électrolyte de la cellule architecturée ; agrandissement (b) de la crête du motif et (c) du creux du motif.

3.2. Présentation du banc de tests électrochimiques

Le banc de tests électrochimiques permet l'acquisition des caractéristiques i/v aussi bien que les mesures par spectroscopie d'impédance complexe, celles-ci caractérisant la résistance totale normalisée (non corrigée du facteur géométrique S/l) de l'électrode. La figure IV-19 montre le schéma du principe de fonctionnement du banc de tests utilisé, fourni par la société FIAXELL localisée à Lausanne.

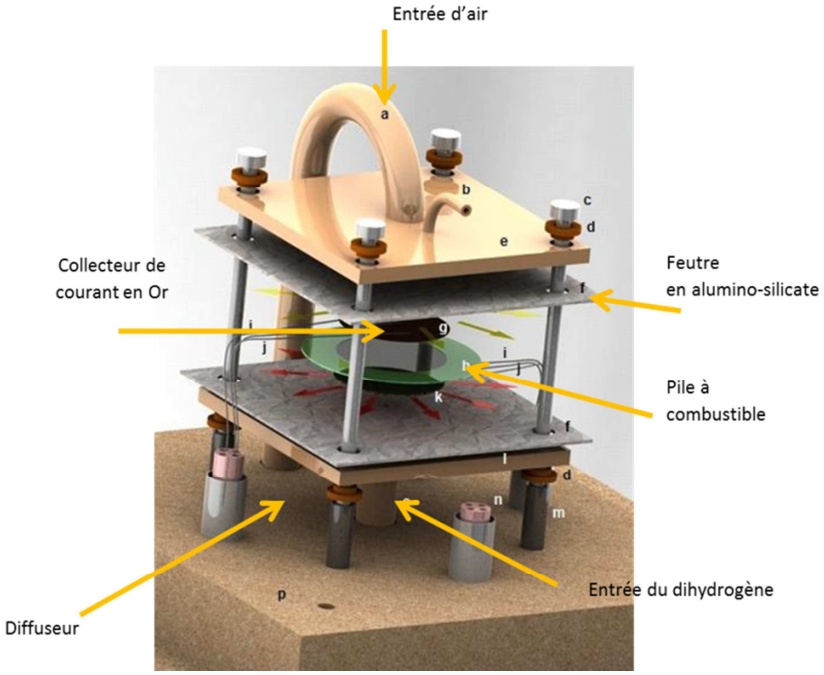


Figure IV-19. Schéma du banc de test Fiaxell.

La pile est fixée sur le diffuseur de courant en inconel du côté anodique à l'aide d'un adhésif en polymère. Deux feutres en alumino-silicate sont positionnés de part et d'autre de la cellule pour assurer l'étanchéité des compartiments anodique et cathodique, ce qui permet l'avantage très significatif de s'affranchir du scellement par une pâte de verre. Afin de collecter le maximum de courant du côté cathodique, une grille mince en Au constituée d'un maillage fin a été utilisée. Du côté de l'anode, une mousse en nickel assure le contact avec le diffuseur de dihydrogène. Après installation de la cellule, le four est pré-chauffé à 400°C pendant 3 heures (rampe de 200°C h^{-1}) afin de purger le compartiment anodique et de brûler l'adhésif qui a préalablement servi pour la fixer sur le diffuseur en inconel côté anodique. Lorsque le palier est atteint, le compartiment cathodique est approvisionné en air synthétique avec un débit de 350-400 mL min^{-1}. Le four est ensuite chauffé à 750°C à l'aide d'une rampe de 300°C h^{-1} ; le

compartiment anodique est alors alimenté avec de l'argon hydrogéné (5% en volume de H_2) avec un débit compris entre 120 et 130 mL min^{-1}. La circulation de ce gaz à l'anode est maintenue pendant 24 heures pour procéder à la réduction in-situ du NiO en Ni. Après réduction, le compartiment anodique est approvisionné en dihydrogène (99,9%), produit à l'aide d'un électrolyseur basé sur une pile à combustible basse température de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), avec un débit de 110 mL min^{-1}. Un clapet antiretour est positionné en série après le débitmètre massique contrôlant le flux de H_2 afin d'éviter un contre-flux de gaz dans l'électrolyseur lorsque l'alimentation est coupée. Des fils d'or et de nickel sont reliés aux collecteurs de courant en inconel respectivement du côté anodique et cathodique pour la mesure du courant traversant la cellule et du potentiel aux bornes des électrodes.

3.3. Acquisition des courbes i/v

Des courbes caractéristiques i/v ont été enregistrées sur les deux cellules élémentaires, de référence et architecturée. Nous rappelons ici que les piles étudiées ont un diamètre de 30 mm pour une épaisseur totale d'environ 570 µm. L'anode et la cathode composites ont une épaisseur respectivement de 500 µm et 50 µm, et l'épaisseur de l'électrolyte est de 10 µm pour la cellule de référence et de 7-15 µm pour la architecturée, les deux cellules ayant été fabriquées dans les mêmes conditions opératoires. Les épaisseurs et diamètres des composants pour la cellule de référence et la cellule à interfaces architecturées sont indiquées dans la figure IV-20. Dans les deux cas, la surface de la cathode est de 4,5 cm^2.

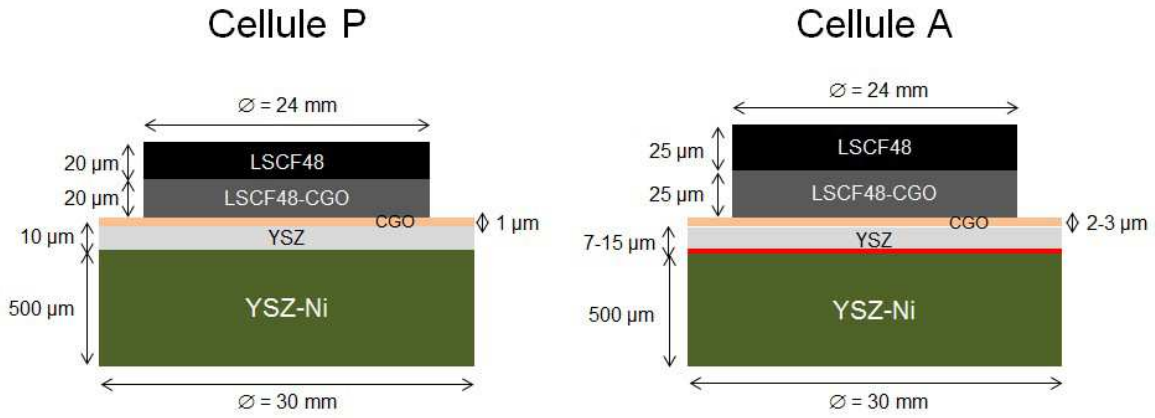


Figure IV-20. Schéma illustrant la configuration couche par couche de la cellule de référence et de la cellule à interfaces architecturées.

Les flux de gaz utilisés lors des essais sont de : 127 mL min^{-1} de dihydrogène du côté anodique et 400 mL min^{-1} d'air synthétique du côté cathodique. Une température de 785°C a été programmée afin d'atteindre la température souhaitée de 750°C dans l'enceinte du four. Un rhéostat de type Kikusui KFM2150 est connecté à la cellule pour pouvoir moduler l'intensité du courant la traversant et ainsi mesurer sa caractéristique i/v.

3.4. Résultats et discussion

La figure IV-21 rassemble les courbes caractéristiques i/v enregistrées pour la pile de référence, à interfaces planes, à différents intervalles de temps.

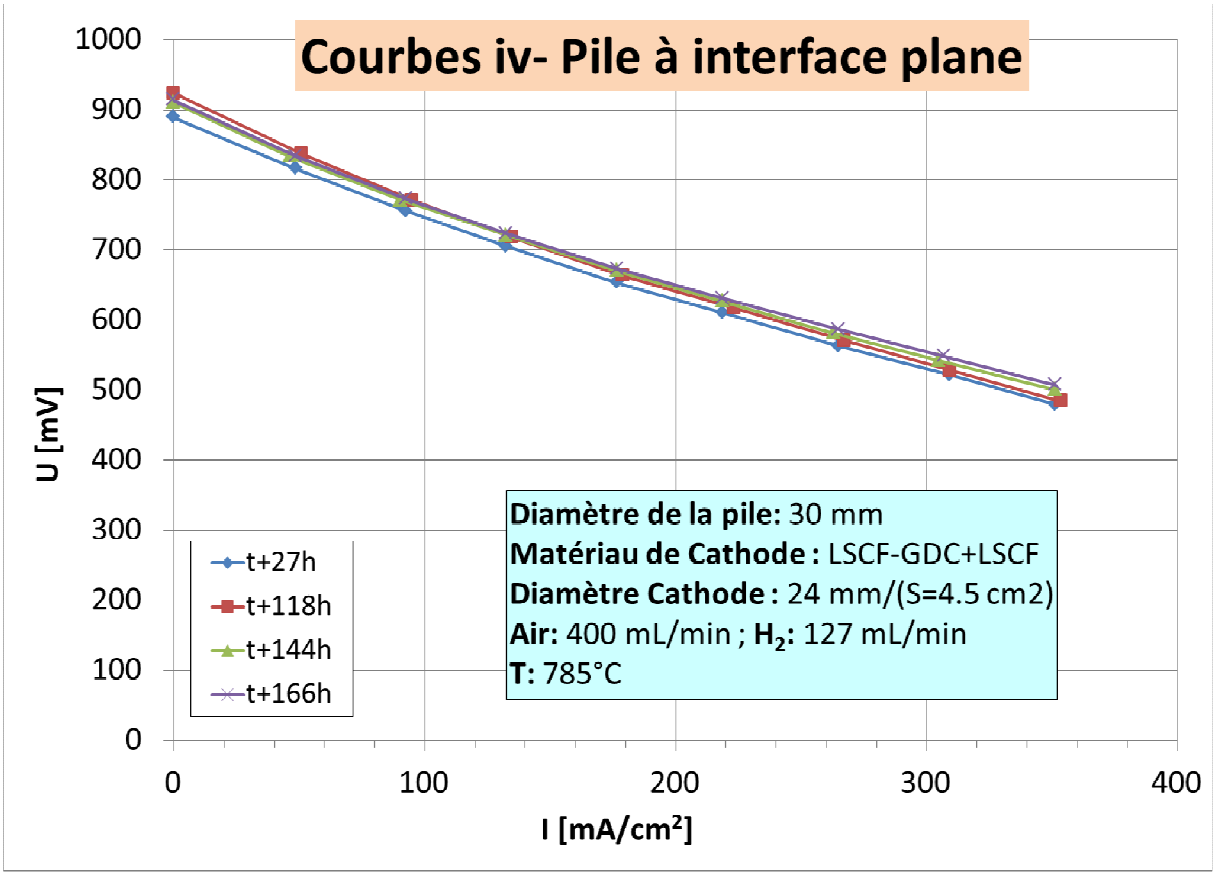


Figure IV-21.Comparaison des courbes caractéristiques i/v de la cellule de référence enregistrées à différents intervalles de temps. Les caractéristiques de la cathode ainsi que les conditions opératoires sont indiquées dans l'encart bleu sur la figure. La température indiquée (785°C) est la température de consigne, ce qui correspond à 750°C au niveau de la cellule.

La tension en circuit ouvert (appelé OCV pour Open Circuit Voltage) de 0,9 V est mesurée entre la cathode et l'anode. Si la valeur théorique est de 1,229 V, calculée à l'aide de la relation de Nernst dans les conditions normales de température et de pression (c'est-à-dire 25°C et 10 MPa), en pratique l'OCV d'une cellule est de l'ordre de 1,05 à 1,10V à 750°C en raison de phénomènes irréversibles, pour une cellule caractérisées dans un montage standard où les scellements, isolant les différents compartiments, sont en pâte de verre. La valeur enregistrée ici est légèrement plus faible, ce qui est clairement imputable aux scellements en feutre d'alumino-silicate qui n'assurent pas une étanchéité parfaite, mais qui en revanche sont beaucoup plus pratiques à mettre en œuvre, et surtout beaucoup moins susceptibles de générer un état de contrainte thermomécanique délétère lors des cycles opératoires. La très légère augmentation de l'OCV au cours du temps, ainsi que des performances, traduit une homogénéisation dimensionnelle globale du montage, et peut-être la réduction résiduelle de l'anode. Toutefois, le fait que les courbes caractéristiques i/v soient quasiment superposées, et ce après une période de 166 heures (~ 7 jours), montre que les performances électrochimiques de la pile P sont temporellement stables. A une tension d'opération de 0,70 V (zone de fonctionnement usuelle), la valeur de la densité de courant débitée par la cellule de référence passe de 130 mA cm^{-2} (à t + 27h) à 140 mA cm^{-2} (à t + 118h ou t + 166h).

Les performances électrochimiques des deux cellules, de référence et architecturée, sont présentées sur la figure IV-22. La courbe relative à la cellule de référence dans cette figure correspond à la courbe pour le temps t + 27h de la figure IV-21, et donc à une cellule à interface plane dont l'anode est entièrement réduite. L'OCV à 750°C de la cellule de référence (0,89 V) est légèrement plus fort, globalement, que l'OCV de la cellule architecturée (0,85 V). L'écart est faible, mais nous n'avons pas d'explication à ce jour pour en rendre compte, sauf à l'imputer cette fois encore à des micro-fuites au niveau des scellements en feutre. Après enregistrement d'une première courbe caractéristique i/v, les conditions à l'équilibre sont rétablies en ouvrant le circuit électrique extérieur. Une valeur d'OCV à t + 5h identique à celle enregistrée à t + 3h indique une stabilité des performances électrochimiques de la cellule architecturée ; l'évolution ultérieure des courbes relatives à cette cellule architecturée est corrélée à l'évolution de la réduction de l'anode, plus aboutie après 5h de maintien en conditions de fonctionnement. Afin de ne pas provoquer la réduction de la cathode, les essais ont été limités à des tensions supérieures à 0,50 V.

A faible courant, dans le domaine où les surtensions d'activation sont limitantes, la figure IV-22 montre très clairement que les propriétés catalytiques de la cellule architecturée sont bien meilleures que celles de la cellule de référence, ce qui est totalement cohérent avec un nombre plus important de TPB actifs sollicités comme le suggère la modélisation du chapitre III, et en particulier au niveau de la cathode où la réaction de réduction de l'oxygène est plus lente que l'oxydation de l'hydrogène à l'anode, même si la réduction plus complète de NiO augmente évidemment de manière mécanique la densité de TPB dans l'anode. Si l'on constate une inflexion de la pente de la courbe relative à la cellule de référence dans cette région, indiquant une surtension d'activation significative, rien de tel n'est visible pour la cellule architecturée dont le comportement est linéaire jusqu'à l'OCV, suggérant que les surtensions d'activation à la cathode ou à l'anode sont négligeables par rapport à la chute ohmique qui est alors prépondérante jusqu'aux plus faibles courants. La différence de comportement linéaire pour la cellule architecturée avec réduction partielle ou complète de l'anode suggère que la chute ohmique est liée à l'évolution de la résistance du chemin de conduction électronique dans l'anode.

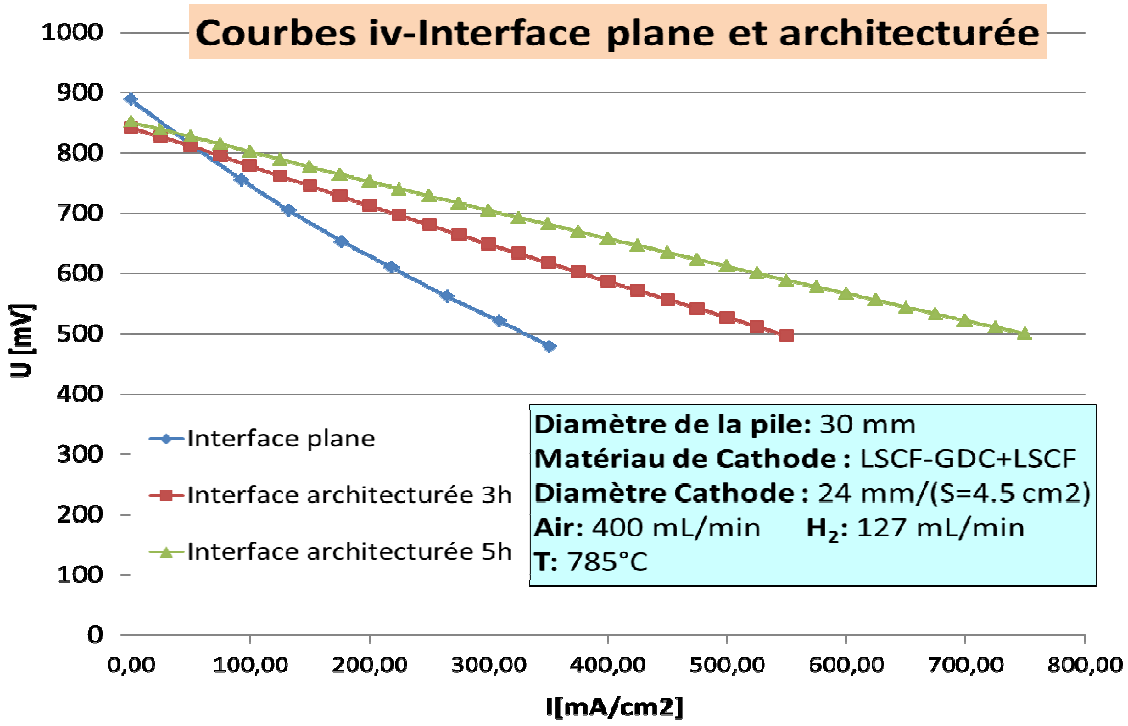


Figure IV-22. Courbes caractéristiques i/v enregistrées sur des piles à interfaces planes (♦) à t + 27h, et architecturées à t + 3h (■) et t + 5h (▲).La température indiquée (785°C) est la température de consigne, ce qui correspond à 750°C au niveau de la cellule.

Globalement, on constate immédiatement sur la figure IV-22 que les performances de la cellule architecturée sont très supérieures à celle de la cellule de référence puisque, pour une tension d'opération typique de 0,7 V, une densité de courant de 130 mA cm^{-2} (resp. 300 mA cm^{-2}, soit 210 mW cm^{-2}) a été mesurée pour la pile de référence (resp. pour la pile architecturée à t + 5h) ; l'architecturation des interfaces conduit donc, pratiquement et dans le cas étudié, à plus du doublement des performances, alors que la modélisation la plus optimiste du chapitre III faisait état d'une augmentation de 66% des performances !

Cependant, le niveau général des performances, de l'ordre de 200 mW cm^{-2}, reste modeste en regard de l'état de l'art, où des cellules affichant des densités de courant de l'ordre de 1,0 à 1,2 W cm^{-2} sont développées ; ce niveau de performances ne peut pas être atteint par les cellules étudiées ici, même à les faire fonctionner à forts courants. Mais ce n'était pas l'objet de ce travail qui était focalisé sur l'impact d'une augmentation des surfaces d'échange. Néanmoins, sans anticiper sur les mesures d'impédance qui suivent, les courbes de polarisation permettent de suggérer quelques voies d'optimisation : en effet, s'il est clair que les surtensions d'activation deviennent négligeables pour une interface architecturée, les chutes ohmiques restent fortes ; considérant l'écart important entre la conductibilité électronique de Ni et la conductibilité ionique de YSZ, et que l'épaisseur de l'électrolyte est déjà faible, il est possible de limiter les chutes ohmiques en diminuant la résistance de la phase ionique, c'est-à-dire principalement en augmentant la fraction volumique de YSZ au sein de l'anode et en diminuant l'épaisseur de celle-ci.

3.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe

Afin d'identifier les processus électrochimiques à l'origine de l'augmentation des performances électrochimiques par architecturation de l'interface, des caractérisations par spectroscopie d'impédance complexe ont été entreprises. Cette partie expose les résultats expérimentaux obtenus sur les deux cellules, de référence à interfaces planes et à interfaces architecturées.

3.5.1. Conditions de caractérisations

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) ou spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de mesurer la réponse d'un système électrochimique stable et linéaire assujetti à une perturbation de courant alternative (mode intensiodynamique) de fréquence modulée et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire. L'avantage de la spectroscopie d'impédance complexe réside en la possibilité d'extraire la réponse électrique de chaque composant constitutif de la cellule. Le système électrochimique étudié est une cellule complète {anode/électrolyte/cathode} de référence (P) à interfaces planes ou à interfaces architecturées (A). Les deux cellules ont un diamètre de 30 mm et une épaisseur de 550 µm et 570 µm (figure IV-20) respectivement pour les prototypes (P) et (A) (voir § 4.2). Une configuration à quatre électrodes, couramment utilisée pour mesurer des potentiels de jonction à travers une membrane (électrolyte) déposée sur un substrat (anode support), a été mise en œuvre : une électrode de travail (W) et une contre électrode (C) pour assurer la circulation du courant, l'électrode de référence (R) et l'électrode de détection (WS) pour la mesure du potentiel (figure IV-23). La contre électrode C (ou électrode auxiliaire) est utilisée pour fermer le circuit électrique du système électrochimique. L'électrode de référence (R) est une électrode à potentiel stable et connu ; elle est utilisée comme référence pour le contrôle et la mesure du potentiel. L'électrode de travail (W) est placée sur le composant pour lequel les processus électrochimiques sont recherchées. Ce type de configuration permet infine de calculer la résistance de l'interface, appelée ASR (Area Specific Resistance) exprimée en $\Omega.cm^2$.

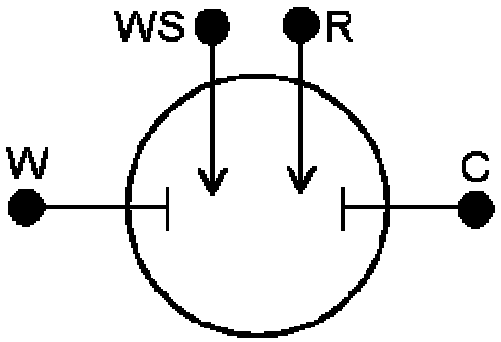


Figure IV-23. Schéma du principe de la mesure à quatre électrodes : électrode de travail (W), électrode de référence (R), contre électrode (C), et électrode de détection (WS).

L'appareil utilisé dans ces travaux est un impédancemètre de type Vertex.S 5A d'Ivium. Les mesures ont été réalisées à une température de 750°C, avec une amplitude de 50 mA et dans

une gamme de fréquences comprise entre 0,5 mHz et 50 kHz. Les compartiments anodique et cathodique sont approvisionnés respectivement par du dihydrogène et de l'air synthétique.

3.5.2. Résultats et discussion

Des spectres d'impédance complexe ont été enregistrés en circuit ouvert (OCV) pour la cellule de référence à interfaces plane, puis à des courants de décharge de 0,5 A et 1,0 A, à l'instant t_o + 29h (figure IV-24), t_o étant l'instant où la sollicitation thermique appliquée pour réduire l'anode in-situ est achevée.

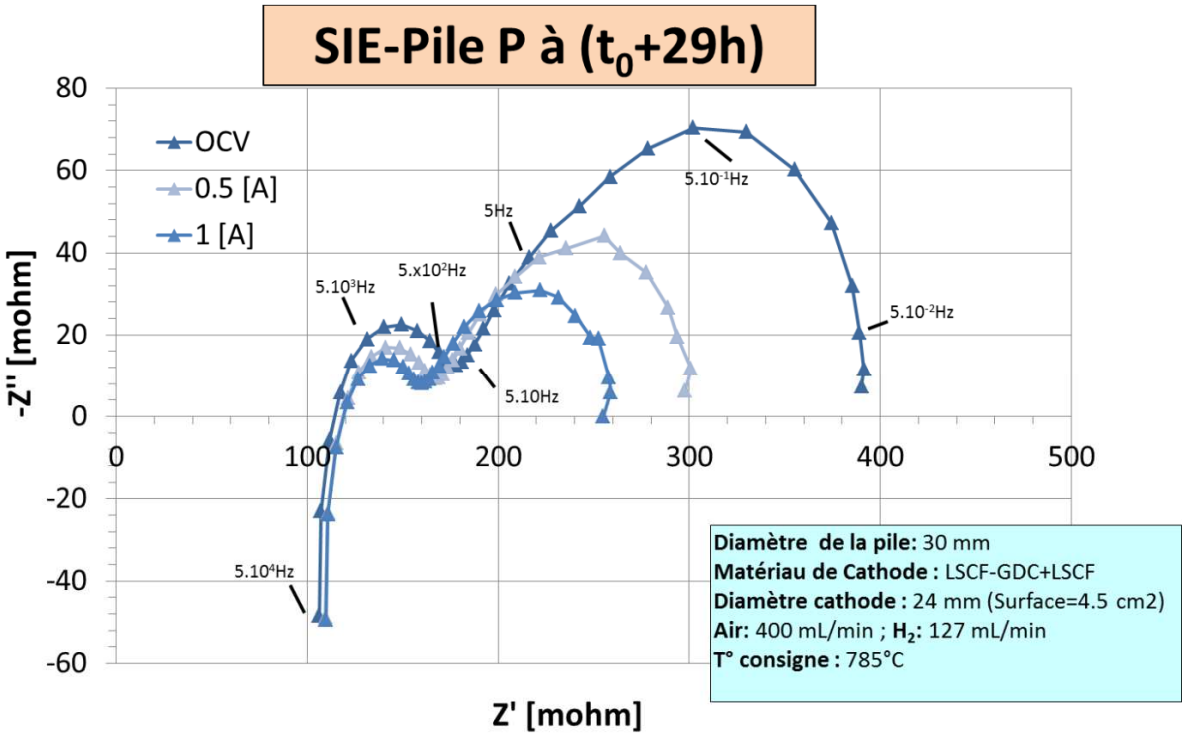


Figure IV-24. Diagrammes de Nyquist enregistrés en circuit ouvert et lors de la décharge de la cellule. La température indiquée (785°C) est la température de consigne, ce qui correspond à 750°C au niveau de la cellule.

Quelle que soit la valeur du courant traversant la cellule, deux contributions sont clairement identifiées sur les spectres d'impédance par la présence de deux demi-arcs de cercle à basses (entre 0,1 et 100 Hz) et moyennes fréquences (> 0,1 Hz), associées respectivement au processus de transfert de charge à l'interface anode/électrolyte et au transport de masse unidirectionnel dans l'anode, dont la cinétique est plus lente [31], considérée comme une couche plane d'épaisseur donnée. A très hautes fréquences, le processus associé aux transferts

de charges (O^{2-} et e^-) dans l'électrolyte et l'anode est dissimulé par la présence d'une contribution inductive (valeurs positives de l'impédance imaginaire) liée aux connectiques du circuit électrique extérieur. Une correction de ce phénomène ferait apparaître un troisième demi-arc de cercle à très hautes fréquences. L'intersection du demi-arc de cercle à moyennes fréquences avec l'axe des réels correspond donc à la résistance électrique de l'électrolyte ($R_{électrolyte}$) à laquelle s'ajoute celles de l'anode (R_{anode}) et du circuit électrique extérieur (R_s), généralement considédées négligeables. Lorsque le courant traversant le cellule augmente, l'activation des processus de transfert de charges à l'interface et de masses dans l'anode justifie la diminution des résistances qui leur sont associées. Les différentes intersections des demi-arcs de cercle avec l'axe des abscisses permettent de déterminer la valeur des résistances $R_{interface}$ (anode/électrolyte) et R_p (polarisation de concentration) respectivement à moyennes et basses fréquences. La valeur de la résistance R_s, associée aux connectiques et d'environ 110 mΩ, est constante quelle que soit la valeur du courant imposé. Ces spectres d'impédance complexe, enregistrés sur une pile à interfaces planes, ainsi que les valeurs extraites, serviront de référence pour la suite de l'étude.

En utilisant une configuration identique à la précédente, un spectre d'impédance complexe a été collecté à l'OCV (à un instant t_o + 29h) sur une cellule à interfaces architecturées à l'aide d'une perturbation d'amplitude 50 mA. La figure IV-25 compare ce spectre à celui collecté sur la cellule de référence P à interfaces planes.

Dans une certaine mesure où les spectres d'impédance complexe sont enregistrés entre l'anode et l'électrode de référence fixée à l'électrolyte, l'effet du motif à l'interface sur la réponse électrique sera révélé. La différence entre les résistances ohmiques (R_s + $R_{électrolyte}$ + R_{anode}) des deux cellules est évaluée à environ 90 mΩ, ce qui se traduit par des surtensions de résistance plus importantes dans le cas de la pile à interfaces architecturées. Si l'on considère inchangées les résistances des fils connectés au circuit électrique extérieur et de l'anode, cet écart peut s'expliquer par une épaisseur plus importante de l'électrolyte dans le cas de la cellule à interfaces architecturées. Une valeur de la résistance $R_{interface}$ = 100 mΩ associée de transfert de charge à travers la jonction anode/électrolyte, légèrement supérieure à celle mesurée pour la cellule de référence (80 mΩ), indique que ce processus électrochimique est ralenti lorsqu'un motif périodique est présent à l'interface. Par ailleurs, une résistance de polarisation R_p de l'anode sensiblement plus élevée dans le cas de la cellule à interfaces

architecturée (A) se traduit par une limitation du transport du dihydrogène associée à d'importantes surtensions de concentration au voisinage du motif périodique, mises en évidence par modélisation électrochimique dans le chapitre III.

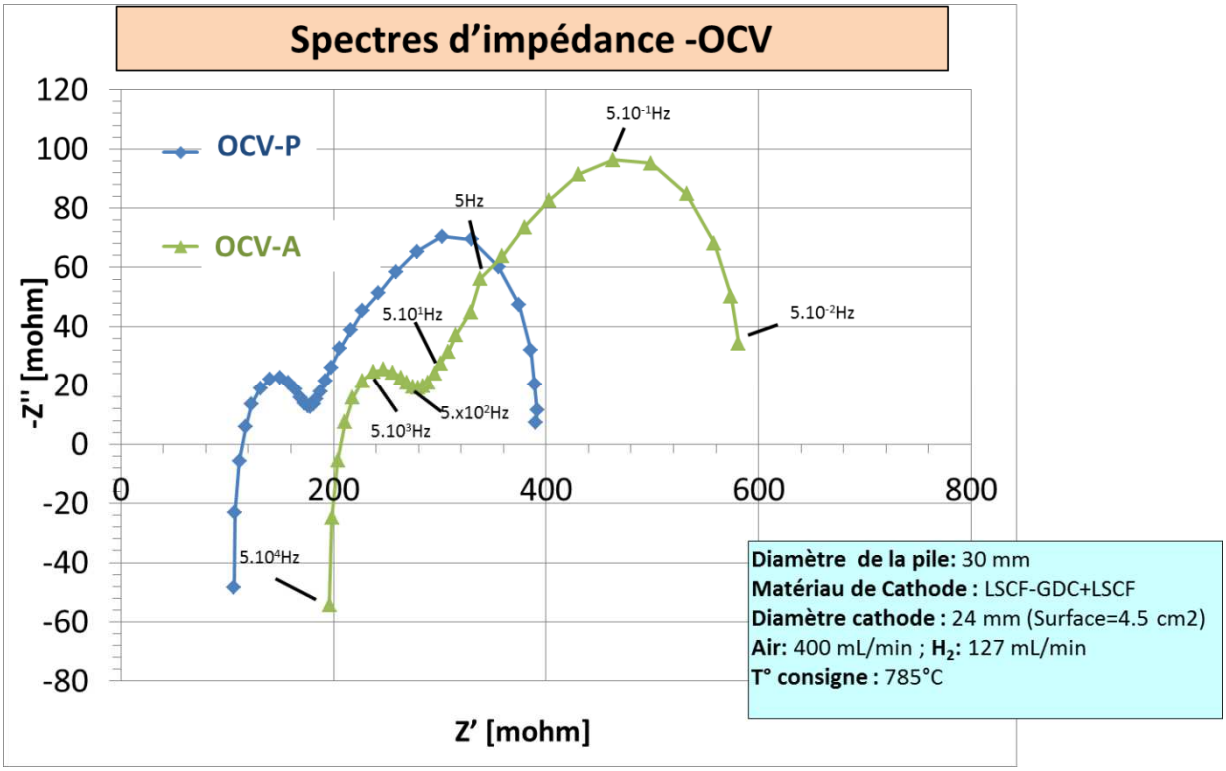


Figure IV-25. Spectre d'impédance complexe enregistré à l'OCV et à l'instant t + 29h sur la cellule à interfaces architecturées (▲). Comparaison avec le spectre enregistré dans les mêmes conditions sur la cellule de référence (♦).

4. Conclusion

Dans ce chapitre, il s'agissait de réaliser expérimentalement l'impression d'un motif périodique à la surface de l'anode support d'une pile à combustible de type SOFC, en cherchant à se rapprocher au plus des formes et dimensions « théoriques » conceptualisés puis simulés dans le chapitre III. Cette architecturation de surface a été expérimentée sur une anode optimisée à l'issue des travaux réalisés dans le chapitre II. Un procédé d'estampage à froid a été considéré pour imprimer un motif périodique sur la surface d'une bande d'anode coulée à l'aide d'un moule en aluminium intégrant des pyramides tronquées au sommet. Le matériau d'électrolyte a ensuite été déposé par filmographie sur l'anode support plane ou architecturée sous la forme d'une couche semi-épaisse (entre 7 et 15 µm). L'ensemble a été co-fritté à 1350°C pendant 3 heures afin de densifier l'électrolyte tout en préservant le réseau

poreux percolant de l'anode support. Le moule M3 a été sélectionné car les dimensions caractéristiques (H = 50 µm, L = 210 µm et D = 100 µm) du motif obtenu après estampage et frittage se rapprochent au plus près de celles (a = H = 80 µm et b = D = 125 µm) simulées (§ 3.3 du chapitre III). La mesure des caractéristiques i/v réalisée sur les deux cellules a montré que la présence d'un motif est de nature à fortement augmenter les performances électrochimiques bien qu'il conduise invariablement à des surtensions de concentration importantes à l'anode au voisinage de l'interface anode/électrolyte, clairement identifiées par spectroscopie d'impédance complexe. Une augmentation de la densité de courant de l'ordre de 130% a été mesurée à une tension d'opération de 0,7 V par une simple architecturation des interfaces, à comparer avec 66% prédit par la modélisation électrochimique.

4. Références bibliographiques

[1] Landon S. Micro- et nano-usinage par laser a impulsions ultracourtes : amélioration de procédés par des méthodes tout optique. Université Jean Monnet. Saint-Etienne; **2011**

[2] Khalil A, Technologies LTCC et stéréolithographie céramique 3D appliquées à la conception de dispositifs millimétriques et sub-millimétriques. Université de Limoges; **2010**

[3] Hansch R, Rahul Reza Chowdhury M, Menzler N.H. Ceramics International, 35. **2009**; 803-811

[4] Yaohui Z, Xiqiang H, Zhe L, Zhiguo L, Xiaodong G, Jiahuan X, Xianshuang X, Xueqing S, Wenhui S. Journal of Power Sources, 160. **2006**; 1065-1073

[5] Kim H.J, Manjin K, Neoh K.C, Han G.D, Bae K, Shin J.M, Gyu-Tae K, Shim J.H. Journal of Power Sources, 327. **2016**; 401-407

[6] Rung-Je Y, Maw-Chwain L., Jen-Chen C, Tai-Nan L, Yang-Chuang C, Wei-Xin K, Lin-Song L, Shih-Wei C. Journal of Power Sources, 206. **2012**; 111-118

[7] Wen-Shuo H, Lin P, Sea-Fue W. International Journal of Hydrogen Energy, 38. **2013**; 2859-2867

[8] Zhao C, Renzhu L, Shaorong W, Wen T. Electrochemistry Communications, 11. **2009**; 842-845

[9] Shiru L, Sun K.N, Naiqing Z, Xiaodong Z, Hanxiao S, Yuan Y.X, Xiaoliang Z. Journal of Power Sources, 195. **2010**; 2644-2648

[10] Fan L, Xie H, Pei-Chen S. International Journal of Hydrogen Energy, 41. **2016**; 6516-6525

[11] Pryds N, Toftmann B, Blide-Sorensen J, Schou J, Linderoth S. Applied Surface Sci. 252. **2006**; 4882-4885

[12] Yang D, Zhang X, Nikumb S, Decès-Petit C, Hui R, Maric R. J. Power Sources, 164. **2007**; 182-188

[13] Park J, Lee Y, Chang I, Gu Young C, Sanghoon J, Wonyoung L, Cha S.W. Energy, 116. **2016**; 170-176

[14] Rodrigo K, Knudsen J, Pryds N, Schou J, Linderoth S. Applied Surface Science, 254(4), **2007**; 1338-1342

[15] Bernay C, Ringuedé A, Colomban P, Lincot D, Cassi M. J. of Physics and Chemistry of Solids, 64. **2003**; 1761-1770

[16] De Florio D, Tabuti F, Fonseca F, Mucillo R. ECS transactions 25(2). **2009**;1079-1084

[17] Fangwei G, Ping X. Journal of the European Ceramic Society, 32. **2012**; 4157-4164

[18] Flegler A.J, Burye T.E, Yang Q, Nicholas J.D. Ceramics International, 40. **2014**; 1632316335

[19] Lia W, Hasinka M, Seabaugh S, Swartz J, Lannuti J. J. Power Sources, 138. **2004**; 145155

[20] Myung J, Ko H, Park H.G, Hwana M, Hyun S. Int. J. Hydrogen Energy, 37. **2012**; 498-504

[21] Moon H, Kim S, Hyun S, Kim H. Int. J. Hydrogen Energy, 33. **2008**; 1758-1768

[22] Moon H, Kang D.W, Park H.G, Hyun S.H. J. of Hydrogen Energy 36. **2011**; 10991-10997

[23] Park H.G, Moon H, Park S.C, Lee J.J, Yoon D, Hyun S.H, et al. J. of Power Sources, 195. **2010**; 2463-2469

[24] Cai P.Z, Green D.J, Messing G. J. Am. Ceram. Soc., 80(8). **1997**; 1929-1939

[25] Shen Z, Zhu X, Le S, Sun W, Sun K. Int. J. of Hydrogen Energy, 37. **2012**; 10337-10345

[26] Lee S, Messing G, Awano M. J. Am. Ceram. Soc., 91(2). **2008**; 421-427

[27] Mücke R, Norbert W, Menzler H, Bruchkremer H, Stover D. J. Am. Ceram. Soc., 92(S1). **2009**; 95-102

[28] Nielson J, Jacobson T, Wandel M. Electrochimica Acta, 56. **2011**; 7963-7974

[29] Hjalmarsson P, Sun X, Liu Y, Chen M. J. of Power Sources, 262. **2014**; 316-322

[30] Park S.Y, Ahn J.H, Jeong C.W, Woong C, Song R.H, Lee J.H. Int. J. of Hydrogen Energy, 39. **2014**; 12894-12903

[31] Ferchaud C, Grenier J.C, Zhang-Steenwçinkel Y, Van Tuel M, Van Berkel P, Bassat J.M. Journal of Power Sources, 196. **2011**; 1872-1879

Conclusion générale

Les piles à combustible de type SOFC sont des systèmes multicouches dont la mise sur le marché est fortement retardée en raison de leur stabilité physico-chimique, électrochimique et mécanique encore insuffisante, ceci face à un coût de fabrication encore trop élevé en regard des performances. Un abaissement de la température de fonctionnement des dispositifs SOFC, associé au maintien de leur haut niveau de performances, permettrait de lever la plupart de ces verrous scientifiques et techniques, et ainsi de répondre plus rapidement aux impératifs de commercialisation. Une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, dans une configuration anode support, ou bien l'usage d'un matériau « de substitution » présentant des performances équivalentes, voire même supérieures, sont des exemples de stratégies qui sont expérimentées dans le but d'atteindre cet objectif.

Dans la continuité de ces recherches, le présent travail a souhaité explorer du point de vue théorique et expérimental de quelle manière l'augmentation des surfaces d'échange par l'architecturation mésoscopique des interfaces électrode/électrolyte dans une cellule de type SOFC à anode support pourrait améliorer ses performances électrochimiques. La stratégie suivie ici consiste à déployer les surfaces d'échanges dans ces dispositifs multicouches à l'échelle mésoscopique par architecturation des interfaces électrode/électrolyte, afin d'augmenter les courants d'échange, tout en s'efforçant de diminuer fortement l'épaisseur de l'électrolyte, pour réduire les chutes ohmiques.

Dans un premier temps, il a semblé essentiel de développer une anode (YSZ + Ni) affichant des caractéristiques microstructurales optimisées afin que l'effet de l'architecturation puisse être clairement visible et interprétable. Pour atteindre cet objectif, la composition initiale de la barbotine pour l'anode a été ajustée en fonction du traitement thermique de déliantage, de craquage du porogène choisi et de frittage associé. Un effet de microstructure « hiérarchique » s'appuyant sur un squelette à gros grains de YSZ a même été recherché afin de privilégier la percolation du réseau de Ni dans la microstructure finale. Le choix de l'anode a reposé sur des mesures de perméabilité aux gaz susceptibles de conduire à l'identification d'un lien formel

entre les propriétés d'écoulement d'un gaz dans l'anode poreuse, la nature de la molécule de gaz, la teneur initiale du porogène choisi et le traitement de réduction de NiO.

Un modèle électrochimique, développé et implémenté sur COMSOL Multiphysics par le Centre des Matériaux, a montré que la présence d'un motif périodique aux interfaces électrolyte/électrode, ainsi qu'un électrolyte dont l'épaisseur doit être sensiblement plus petite que les dimensions du motif, conduit à une forte augmentation des courants d'échange par rapport à la surface plane, donc à des cellules à performances accrues. Le modèle montre que les motifs doivent présenter des singularités concaves et convexes de façon à confiner le matériau d'électrode au voisinage de l'interface du côté du compartiment concerné, de sorte qu'un nombre beaucoup plus grand de TPB soient impliqués dans les réactions chimiques, en réduisant donc la surtension d'activation, par rapport à une surface plane. Il est également montré que la caractéristique géométrique peut être choisie de telle sorte qu'elle minimise la surtension de concentration. Parmi toutes les géométries de motif explorées, la forme parallélépipédique est celle qui conduit à un gain maximal en densité de courant par rapport à une interface plane.

Par l'utilisation et l'adaptation des techniques du laboratoire pour la mise en forme des céramiques, la plupart des architectures conceptualisées dans le chapitre III ont pu être mises en oeuvre sur des anodes auto-supportées (YSZ + Ni), obtenues par coulage en bande, bien que leurs forme et dimensions caractéristiques après frittage soient sensiblement différentes de celles de l'empreinte des moules utilisées pour les matérialiser. Puis, une couche mince d'électrolyte (YSZ), d'épaisseur comprise entre 5 et 15 µm et épousant la topographie de l'anode architecturée, a été déposée par filmographie ; l'ensemble a ensuite été co-fritté a une température adaptée pour densifier l'assemblage et maintenir le taux de porosité recherchée dans l'anode support. Pour réaliser une cellule complète, une barrière de diffusion (CGO) et une cathode constituée de deux couches (LSCF48 et CGO-LSCF48) ont ensuite été déposées par filmographie sur l'empilement, puis co-frittées. Des courbes caractéristiques i/v ont été enregistrées afin d'évaluer le gain en performances apporté par la présence d'un motif périodique aux interfaces électrode/électrolyte d'une cellule architecturée en comparant les résultats obtenus avec ceux d'une cellule de référence, de géométrie équivalente mais à interfaces planes. Par ailleurs, des caractérisations par spectroscopie d'impédance complexe ont également été réalisées dans le but de mettre en évidence expérimentalement les

phénomènes électrochimiques conduisant à l'augmentation des performances électriques des cellules à interfaces architecturées, clairement identifiés par modélisation numérique et essentiellement associés à la présence d'un motif. Les résultats montrent que l'augmentation de la densité de courant engendrée par l'architecturation, de 130 mA cm^{-2} pour une cellule de référence à 300 mA cm^{-2} pour une cellule à interfaces architecturées, mesurée à une une tension d'opération de 0,70 V, est encore plus élevée que ce que prévoyait la modélisation, atteignant plus du double de la valeur pour une cellule à interfaces planes.

Annexe – Procédés d'élaboration de composants pour pile à combustible de type SOFC

SOMMAIRE

1. Coulage en bande 157
2. Dépôt de monocouches atomiques (ALD) 158
3. Enduction par immersion (dip-coating) 160
4. Filmographie 161
5. Sérigraphie 162
6. Références bibliographiques 164

1. Le coulage en bande

Le coulage en bande est une technique de mise en forme par voie liquide, qui consiste à étaler une suspension (poudre + constituants organiques), appelée barbotine, sur une surface plane ou rugueuse (figure A-1). Le coulage en bande (en anglais, tape-casting) est adapté pour l'élaboration de revêtements épais ou semi-épais et permet d'empiler des couches de différentes épaisseurs, et présentant des compositions et microstructures variées [1].

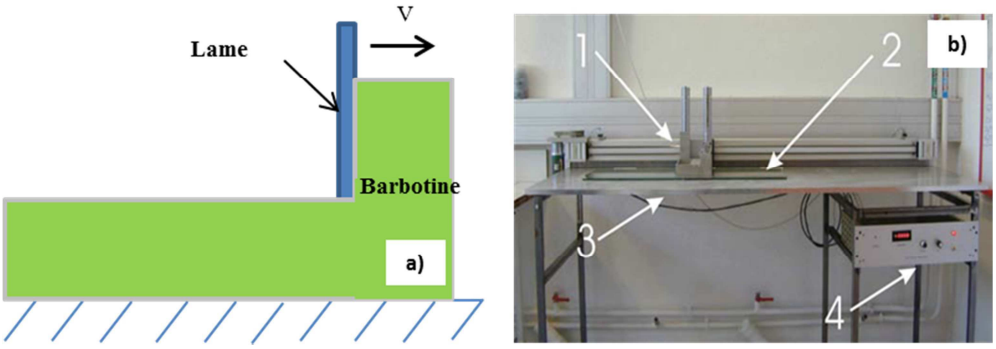


Figure A-1. (a) Schéma de l'action d'un sabot de coulage en bande sur une barbotine, (b) Banc de coulage installé au Centre des Matériaux [2] : (1) sabot de coulage, (2) une crémaillère motorisée sur laquelle se fixe le sabot, (3) un plan de travail et (4) un boîtier de commande permettant de règler la vitesse et le sens de déplacement du sabot.

L'étalement de la barbotine sur le support en verre est assuré par le mouvement de translation de la lame métallique fixée au sabot. Le réglage de l'épaisseur de la bande déposée s'opère en ajustant la hauteur de la lame par rapport à la surface du support à l'aide d'une vis micrométrique. Les barbotines, dont la composition conditionnera la microstructure des bandes obtenues après séchage, doivent présenter une rhéologie adaptée qui peut être optimisée en jouant que la nature et la teneur relative des composés chimiques les constituant. Ces barbotines contiennent des composés solides (poudre du matériau fonctionnel que l'on souhaite déposer et un porogène) dispersés dans une matrice organique (un solvant, un liant et un dispersant).

<u>La poudre du matériau actif :</u> la composition, la distribution en taille et la morphologie des des particules, la surface spécifique (état d'agglomération) de la poudre sont des paramètres à prendre en compte pour optimiser la rhéologie de la barbotine et donc la microstructure de la

bande après coulage et sèchage. Par exemple, une distribution très large de particules est requise pour assurer leur empilement compact au sein de la couche mais risque de générer un gradient de tailles de particule dans l'épaisseur du dépôt au cours du séchage.

Le solvant : il permet de dissoudre les liants et les dispersants et assure la mise en suspension des particules. L'éthanol est le solvant le plus utilisé dans la mise en œuvre du coulage en bande. Un mélange binaire de solvants, tel que le système EtOH/ MEK, peut être utilisé pour augmenter le pouvoir dissolvant et permettre une meilleure maîtrise du séchage (cas des mélanges azéotropes) [3].

Le liant : il sert à fixer les particules une fois le solvant évaporé. Il confère à la bande crue sa cohésion et sa tenue mécanique mais diminue sa flexibilité. Parmi les liants classiques utilisés : PVA (en solution aqueuse ou organique), PVB (en solution organique), Ethylcellulose (pour la technique de sérigraphie).

Plastifiant : il confère la plasticité à la bande crue, la rendant plus flexible. Parmi les plastifiants les plus connus, on peut citer les glycols et les phtalates.

Le choix des organiques introduits dans la suspension dépendra en grande partie de la nature du solvant et de la poudre utilisés. Une barbotine stable devra être utilisée afin d'éviter toute sédimentation de particules lors du séchage de la bande coulée qui engendrerait de fort gradient de porosité dans l'épaisseur et par conséquent des défauts de forme au cours du frittage. En revanche, une quantité trop importante de composés organiques peut être dommageable pour le dépôt car ils peuvent générer des défauts lors de leur évaporation.

2. Dépôt de monocouches atomiques (ALD)

Le procédé de dépôt de couches minces atomiques, plus couramment appelée ALD (pour Atomic Layer Deposition), est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés non pas simultanés comme dans le cas de la CVD (Chemical Vapor Deposition). Elle est basée sur l'introduction alternative (par pulses de durée extrêmement courtes) des précurseurs (exemple A et B) qui vont réagir avec la surface du substrat. L'injection séquencée des précurseurs est séparé par une purge de gaz inerte qui élimine le précurseur en

excès dans la chambre de réaction. L'azote, gaz neutre, est le plus souvent utilisé comme gaz de purge et comme gaz vecteur pour assurer le transport des molécules de précurseur de la source (cible) vers la chambre de réaction. L'ALD permet ainsi une croissance atomique lente couche par couche. Un cycle réactionnel aboutit à la formation d'une monocouche du matériau en question. Le principe est illustré dans la figure A-2. L'épaisseur du dépôt étant contrôlée par le nombre de cycle.

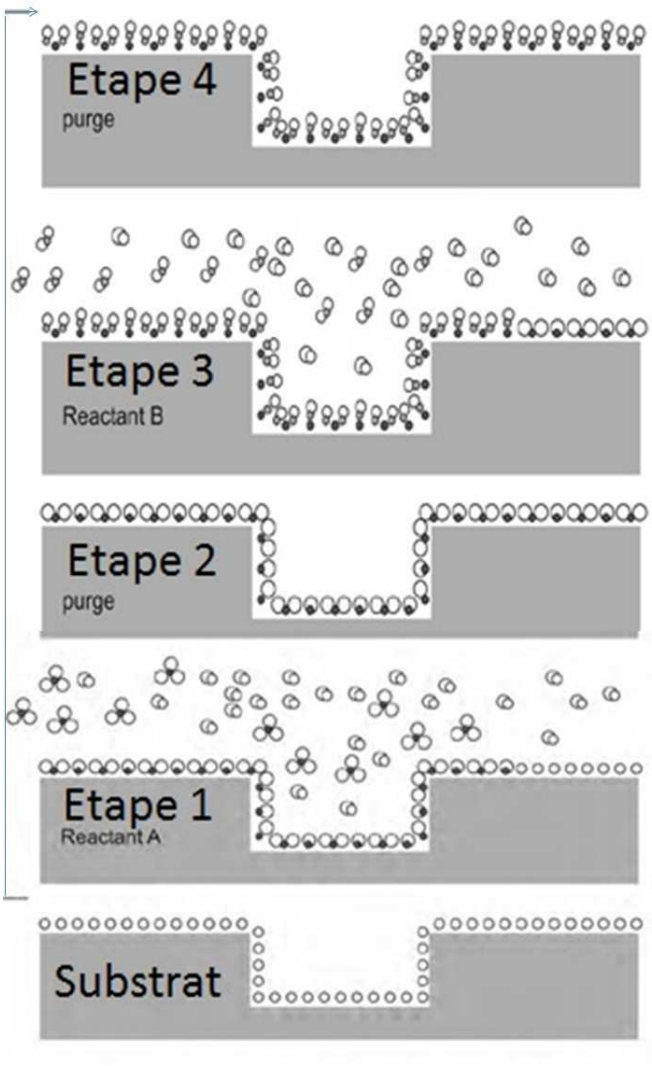


Figure A-2. Schéma illustrant un cycle ALD complet avec les étapes d'injection et de purge.

Des essais de dépôts de cérine gadolinée (YDC ; $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) sur substrats dense de LSCF48 ($La_{0.60}Sr_{0.40}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_{3-\delta}$) ont été réalisés au laboratoire I2E (Interfaces, Electrochimie et Energie) de l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech. La figure A-3 montre une micrographie enregistrée sur la fractographie d'une couche d'YDC d'environ 100 nm, sans porosité apparente, parfaitement couvrante et très uniforme en termes d'épaisseur et de

microstructure. Cette dernière montre la présence d'un arrangement colonnaire perpendiculairement à la surface du substrat.

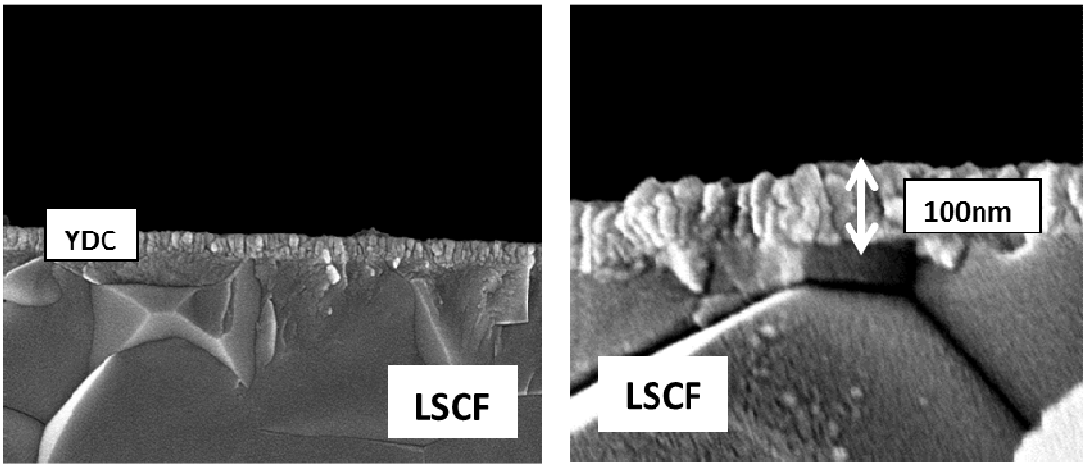


Figure A-3. Micrographies électroniques à différents grandissements enregistrées sur la tranche d'une couche mince de YDC de 100 nm d'épaisseur sur un support en LSCF48.

Bien que l'ALD soit parmi les techniques de dépôt les plus prometteuses pour revêtir un substrat à fort rapport d'aspect d'un électrolyte mince (d'une centaine de nanomètres) et dense, nos études n'ont pas pu prendre suite en raison d'une panne de l'appareil installé au laboratoire.

3. Enduction par immersion (dip-coating)

L'enduction par immersion, plus communément appelée dip-coating, est une technique permettant d'obtenir des couches très minces par trempage d'un substrat dans une barbotine. La première étape consiste à immerger le substrat dans le milieu liquide puis à le retirer, deux opérations réalisées à une vitesse contrôlée. L'épaisseur et le taux de densification des revêtements dépend à la fois de la formulation du milieu liquide (nature et proportion), du nombre d'immersion effectués, du temps de séchage, et du traitement thermique final.

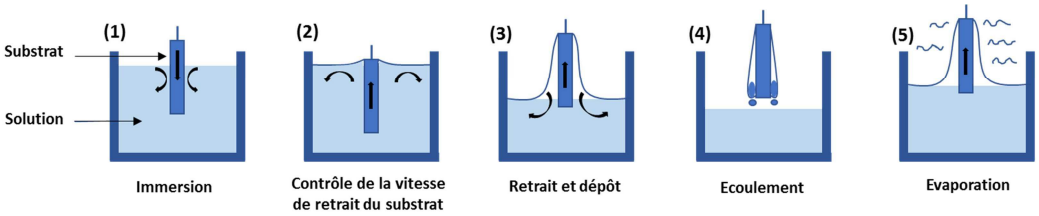


Figure A-4. Les différentes étapes du procédé d'enduction par immersion.

La procédure de trempage du substrat dans le bain, schématisé sur figure A-4, se réalise de la manière suivante : (i) le moteur rapide fait descendre le substrat dans la suspension, (ii) le système temporise quelques secondes le temps que la suspension se stabilise puis (iii) le deuxième moteur fait remonter lentement le substrat à une vitesse minimale de 1 mm/min. Grâce à ce procédé, il est ainsi possible d'effectuer plusieurs trempes en série dans le but d'élaborer des systèmes multicouches. Notons qu'elle offre également la possibilité de revêtir les deux faces du substrat simultané, ce qui rend ce procédé intéressant pour fabriquer des multi-matériaux symétriques. Les paramètres de contrôle sur un appareillage de ce type sont : la concentration et la composition de la suspension colloïdale ainsi que la vitesse d'extraction du substrat. Une vitesse d'extraction constante permet de garantir un séchage par évaporation plus homogène au cours de l'extraction du substrat et une meilleure répartition sur la surface du substrat du matériau à déposer. La synthèse du film est gouvernée par différents régimes qui contrôlent son épaisseur : un procédé complexe de drainage gravitationnel à vitesse de retrait rapide, synchronisé avec un régime capillaire régi par la vitesse d'évaporation du solvant et des réactions de condensation continues (phénomène ayant lieu à faible vitesse). La microstructure des films déposés est contrôlée par les paramètres physico-chimiques qui sont liés à la solution sol-gel (concentration, addition de tensioactif, nature des solvants), les paramètres qui dépendent du procédé de mise en forme (vitesse de retrait et atmosphère). Après évaporation des solvants, la microstructure du matériau final déposé est optimisée par un traitement thermique approprié [4].

4. La filmographie (bar coating)

La technique de filmographie, plus connue sous l'apellation anglophone « bar coating », consiste à étaler une couche semi-épaisse (~ quelques dizaines de µm d'épaisseur) par l'intermédiaire d'un applicateur de film (barre en acier inoxydable) ou de filmographe à spirale (figure A-5). Elle est couramment utilisée dans l'industrie pour l'application de vernis ou de colle. Les applicateurs de films peuvent être utilisés manuellement ou à l'aide de système motorisé ; ils permettent à l'utilisateur de sélectionner l'épaisseur spécifique requise par l'intermédiaire de « standard » calibré, entre 5 µm et 1 mm. Ils permettent d'élaborer des films d'épaisseur uniforme ou croissante.

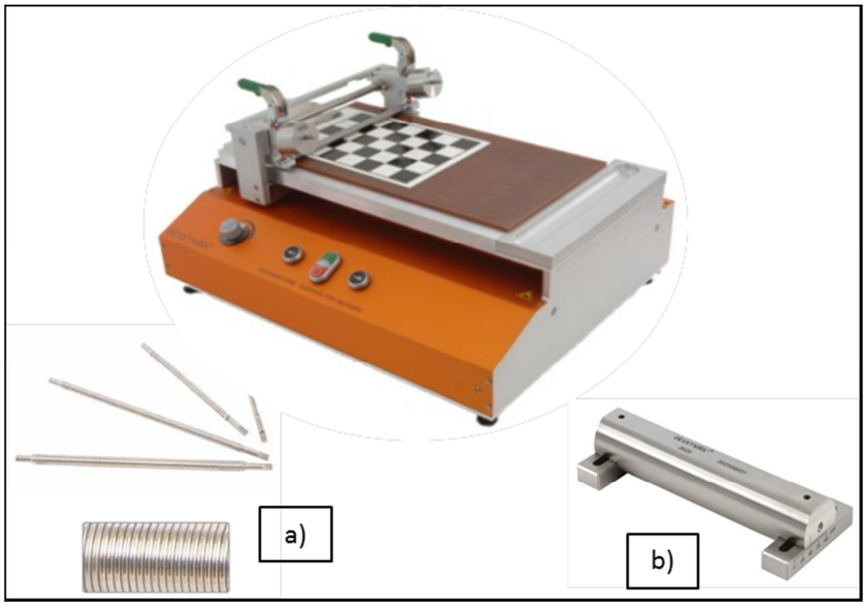


Figure A-5. Photographie d'un filmographe de la société ELCOMETER ; en-dessous, applicateur de film (a) à spirales et (b) linéaire [5].

5. La sérigraphie

La sérigraphie, appelée en anglais « screen printing », est un procédé d'impression s'opérant à travers un tissu polymérique (masque ou écran) tendu sur une structure en acier inoxydable. Une raclette en caoutchouc (figure A-6) se déplace tout en exerçant une pression verticale sur l'écran en contact avec la surface du substrat ; ce processus contraint l'encre, préalablement déposée sur la surface du canevas polymérique, à passer à travers les ouvertures du film.

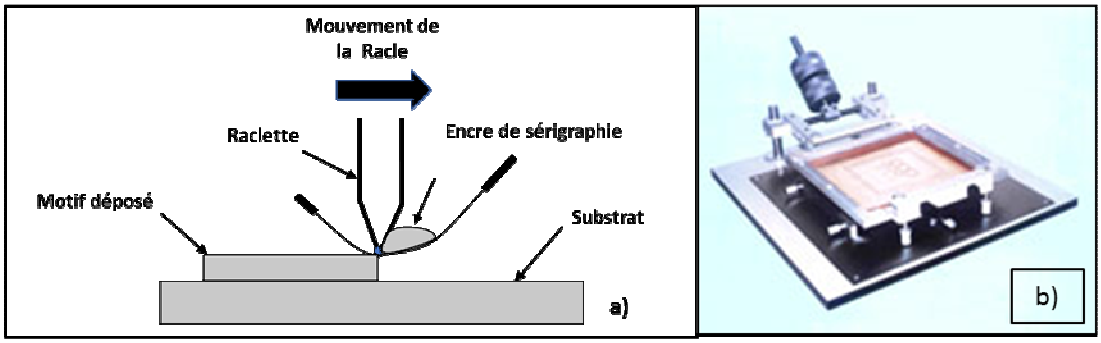


Figure A-6. (a) Principe de la sérigraphie [6], (b) exemple d'écran avec motifs.

Un revêtement, dont la géométrie (morphologie et dimension) est imposée par le motif gravé sur l'écran, est ainsi déposé sur la surface du substrat (figure A-6). L'industrie de la sérigraphie utilise cette technique en balayant un spectre large d'applications comme le

marquage, la réalisation de circuits électronique, l'impression de motifs sur des vêtements, des affiches, des plastiques, etc… Les encres sont composés d'une poudre, matériau fonctionnel que l'on souhate déposer, d'un liant, d'un dispersant et d'un solvant, tous trois constituant la phase organique. Cette dernière est obtenue par dissolution d'éthyl-cellulose (liant) et du dissolvant dans du terpinéol (dispersant). Cette solution est ensuite mélangée à la poudre. Le mélange est ensuite broyé à l'aide d'un broyeur planétaire pendant 3 heures afin de permettre le passage de l'encre à travers les mailles du masque. L'encre obtenue est donc homogène. Le mélange est tout d'abord broyé pendant 2 heures. La rhéologie optimale retenue sera celle qui permettra à l'encre d'être sérigraphiée facilement et d'obtenir un dépôt homogène et exempt de défaut de forme. L'encre est d'abord préparée puis déposée sur la surface de l'écran à l'aide d'une spatule de laboratoire. L'écran utilisé (325 mesh) intègre un tissu dont le diamètre et l'écartement des fils (ouverture) sont respectivement de 30 µm et 50 µm. Le séchage des couches successives s'est opéré en plusieurs étapes, tout d'abord sous air statique sous une cloche, puis dans un four à 140°C pendant 2 heures. Les dépôts ont ensuite été traités thermiquement (quel est ce programme thermique) afin de donner aux couches leurs caractéristiques finales.

Références bibliographiques

[1] Chartier T, Boch B. Matériaux et processus céramiques. Hermes Science publications. **2001**

[2] Grosjean A. Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage dce cellules de pile à combustible à oxydes solides. Ecole nationale supérieure des Mines de Paris. **2004**

[3] Rédaounia S. Etude et optimisation de la mise en forme de céramiques par voie humide pour le préparation de cellules électrochimiques de type SOFC. CEA Grenoble. **2008**

[4] Müller G. Conception, élaboration et caractérisation de matériaux de composition et de microstructure innovants pour les micro-piles à combustible à oxyde solide, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. **2012**

[5] http://www.elcometer.com/fr/equipements-de-tests-physiques/application-de-film/barcoaters-applicateurs-de-film.html.

[6] Reynier T. Elaboration par cofrittage d'une cellule de pile à combustible SOFC à base de zircone scandiée: approches mécanique, micro structurale et électrochimique. Grenoble. **2012**

Nouvelles architectures de surfaces d'échanges de piles à combustible de type SOFC pour l'amélioration de l'efficacité électrochimique

Résumé : Le présent travail souhaite explorer du point de vue théorique et expérimental de quelle manière l'augmentation des surfaces d'échange par l'architecturation mésoscopique des interfaces électrode/électrolyte dans une SOFC à anode support pourrait améliorer ses performances électrochimiques. D'abord, une optimisation des caractéristiques microstructurales de l'anode (Ni+YSZ) a été effectuée par ajustement de la composition initiale de la barbotine. Un effet de microstructure « hiérarchique » a même été recherché pour privilégier la percolation du réseau de Ni dans la microstructure finale. Le choix de l'anode a reposé sur des mesures de perméabilité aux gaz susceptibles de conduire à l'identification d'un lien entre les propriétés d'écoulement d'un gaz dans l'anode poreuse, la nature de la molécule de gaz, la teneur initiale du porogène choisi et le traitement de réduction de NiO. Un modèle électrochimique a montré que la présence d'un motif périodique aux interfaces électrolyte/électrode, ainsi qu'un électrolyte dont l'épaisseur doit être sensiblement plus petite que les dimensions du motif, conduit à une forte augmentation des courants d'échange par rapport à la surface plane. Le modèle montre que les motifs doivent présenter des singularités concaves et convexes de façon à confiner le matériau d'électrode au voisinage de l'interface du côté du compartiment concerné, de façon à augmenter le nombre de TPB impliqués dans les réactions chimiques, en réduisant donc la surtension d'activation. Il est également montré que la caractéristique géométrique peut être choisie de telle sorte qu'elle minimise la surtension de concentration. Par l'utilisation des techniques du laboratoire pour la mise en forme des céramiques, de telles architectures ont été mises en oeuvre sur des anodes auto-supportées (YSZ + Ni) sur lesquelles une couche mince d'électrolyte (YSZ) a été déposée, puis l'ensemble co-fritté. Pour finaliser la cellule, une barrière de diffusion (CGO) et une cathode bicouche (LSCF48 + CGO / LSCF48) ont ensuite été déposées sur l'empilement, puis frittées. Les premiers résultats électriques et électrochimiques montrent que l'augmentation de la densité de courant, c'est-à-dire de 130 à 300 mA cm^{-2} à une une tension d'opération de 0,7 V, est encore plus élevée que ce que prévoyait la modélisation, atteignant plus du double de la valeur pour les interfaces plates. Les résultats sont discutés ici en termes de géométrie du motif et de son évolution au cours du frittage, ainsi que des surtensions d'activation et de concentration.

Mots clés : SOFC, anode support, interface architecturée, modélisation électrochimique

---

New architectures of exchange surface of SOFC for the improvement of electrochemical efficiency

Abstract: The present work has explored how the increase of exchange surfaces via the mesoscopic scale corrugation of electrode/electrolyte interfaces in an anode-supported SOFC could improve its electrochemical performances, from theoretical and experimental points of view. First, an optimization of microstructural characteristics of the anode (Ni+YSZ) was made by adjusting the initial composition of the anode slurry. A "hierarchical" microstructure effect has even been sought to promote the percolation of the Ni network in the final microstructure. The selection of the anode was relied on gas permeability measurements with the intention of identifying a formal link between the flow properties of a gas in the porous anode, the nature of the gas molecule, the initial content of porogen and the NiO reduction treatment. An electrochemical model showed that the presence of a periodic pattern at the electrolyte/electrode interfaces, along with an electrolyte the thickness of which must be significantly smaller than the dimensions of the pattern, leads to a strong increase of the exchange currents as compared with flat surface, hence to higher cell performances. The model shows that the patterns must display concave and convex singularities so as to confine the electrode material at the viscinity of the interface on the side of the relevant compartment, so that a much larger number of TPB are involved in the chemical reactions, reducing then the activation overpotential. It is also shown that the geometrical feature can be chosen so that it minimizes the concentration overpotential. With the use of laboratory standard ceramic processes, such mesoscopic architectures have been implemented on self-supported anodes (YSZ + Ni) on top of which a thin layer of electrolyte (YSZ) was deposited, then co-sintered. To achieve the cell, a diffusion barrier (CGO) and a bilayered cathode (LSCF48 + CGO / LSCF48) were then deposited on top of the assembly, then sintered. The first electrical and electrochemical results show that the increase of the current density, from 130 to 300 mA cm^{-2} at a operating voltage of 0,7 V, was even higher than what was anticipated by the modeling (in the best case, an increase of 60%), reaching more than the double of the value for flat interfaces. The results are discussed here in terms of the geometry of the pattern and its evolution during sintering, as well as of activation and concentration overpotentials.

Keywords: SOFC, supported anode, architectured interface, electrochemical modeling

Résumé

Le présent travail souhaite explorer théoriquement et expérimentalement de quelle manière l'augmentation des surfaces d'échange par l'architecturation mésoscopique des interfaces électrode/électrolyte dans une SOFC à anode support pourrait améliorer ses performances. D'abord, une optimisation des caractéristiques microstructurales de l'anode a été effectuée par ajustement de la composition initiale de la barbotine, favorisation de la percolation du réseau de Ni par une microstructure « hiérarchique » et des mesures de perméabilités aux gaz identifiant le choix de l'anode. Ensuite, un modèle électrochimique a montré une augmentation des courants d'échange par rapport à la surface plane dans le cas d'un motif périodique pour une épaisseur d'électrolyte sensiblement plus petite que les dimensions du motif. Ce dernier doit présenter des singularités concaves et convexes de façon à confiner le matériau d'électrode au voisinage de l'interface, ainsi que des caractéristiques géométriques réduisant la surtension de concentration. De telles architectures ont été réalisées, par des techniques de mise en forme des céramiques, sur des anodes auto-supportées (YSZ + Ni) sur lesquelles une couche mince d'électrolyte (YSZ) a été déposée, puis l'ensemble co-fritté. Pour finaliser la cellule, une barrière de diffusion (CGO) et une cathode bicouche (LSCF48 + CGO / LSCF48) ont ensuite été déposées puis frittées. Les premiers résultats électriques et électrochimiques montrent une augmentation de la densité de courant de130 à 300 $mA.cm^{-2}$ à une tension d'opération de 0,7 V, qui reste plus élevée que ce que prévoyait la modélisation. Les résultats sont discutés ici en termes de géométrie du motif et de son évolution au cours du frittage, ainsi que des surtensions d'activation et de concentration.

Abstract

The present work aims to explore, theoretically and experimentally, how the increase of exchange surfaces via the mesoscopic scale corrugation of electrode / electrolyte interfaces in an anode-supported SOFC could improve its performance. First, an optimization of the microstructural characteristics of the anode was performed by adjusting the initial composition of the slurry, favoring the percolation of the network of Ni by a "hierarchical" microstructure and gas permeability measurements identifying the choice of the anode. Next, an electrochemical model showed an increase in the exchange currents with respect to the planar surface in the case of a periodic pattern for an electrolyte thickness substantially smaller than the dimensions of the pattern. The latter must have concave and convex singularities so as to confine the electrode material in the vicinity of the interface, as well as geometrical characteristics reducing the concentration overvoltage. Such architectures have been carried out by ceramic shaping techniques on self-supported anodes (YSZ + Ni) on which a thin layer of electrolyte (YSZ) has been deposited, and then the co-sintered along with the anode. To finalize the cell, a diffusion barrier (CGO) and a bi-layered cathode (LSCF48 + CGO / LSCF48) were then deposited and then sintered. The first electrical and electrochemical results show an increase in the current density from 130 to 300 $mA.cm^{-2}$ at an operating voltage of 0.7V, which is still higher than what was anticipated by modeling, reaching more than the double of the value for flat interfaces. The results are discussed here in terms of geometry of the pattern and its evolution during sintering, as well as activation and concentration overvoltages.

Mots Clés

SOFC, anode support, interface architecturée, modélisation électrochimique

Keywords

SOFC, supported anode, architectured interface, electrochemical modeling