

Qu'est-ce qu'une pile à combustible ?

L'augmentation du coût des carburants fossiles, le rejet de gaz à effet de serre en grande partie responsables du réchauffement climatique observé, l'épuisement des ressources, la volonté politique de diminuer la dépendance énergétique de pays étrangers est une liste non exhaustive de raisons qui nous poussent à imaginer et à développer de nouvelles manières de produire de l'énergie de façon plus durable. Dans ce domaine, les piles à combustible (PAC) se présentent comme l'une des meilleures alternatives. En effet, ce générateur électrique silencieux permet de convertir l'énergie chimique d'un combustible (par exemple, le dihydrogène H_2) en électricité, au travers d'une réaction chimique engageant un comburant (par exemple, le dioxygène O_2), le produit de cette réaction étant de l'eau (voir Fig.1). Il existe principalement deux géométries de PAC. La géométrie tubulaire [155, 50] et dans notre cas, la géométrie planaire [123, 93, 176] qui est de nos jours la plus répandue. Une PAC planaire se présente sous la forme d'un empilement de couches de matériaux dont l'épaisseur varie de quelques μm à quelques centaines de μm . Les principales couches actives d'une PAC classique sont (voir Fig.1) : (i) la cathode, lieu de l'arrivée du comburant (O_2) qui est réduit en ion O^{2-} (ii) l'électrolyte, lieu de transfert des ions O^{2-} uniquement (iii) l'anode, lieu d'arrivée du combustible H_2 et des ions O^{2-} (en provenance de l'électrolyte), siège de la réaction d'oxydation du dihydrogène permettant d'obtenir les électrons e^- (à l'origine du courant électrique) et de l'eau. Ce dispositif fonctionne généralement à haute température (≥ 700 °C), ceci permet de s'abstenir de l'utilisation de catalyseurs, onéreux et pouvant conduire à un empoisonnement catalytique, problématique que l'on retrouve, par exemple, dans les PAC de type *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* et *Phosphoric Acid Fuel Cell*. Les PAC disposent d'un potentiel de conversion énergétique pouvant atteindre 80% lorsque le dispositif est couplé avec un système de récupération des déperditions calorifiques. Cependant, malgré ces bons points, les PAC se heurtent à une multitude de problèmes en terme de fiabilité, de durée de vie et de densité de puissance. Ces problèmes sont principalement dus à la nature des matériaux utilisés ainsi qu'à leurs propriétés ou alors à l'architecture même de la PAC.

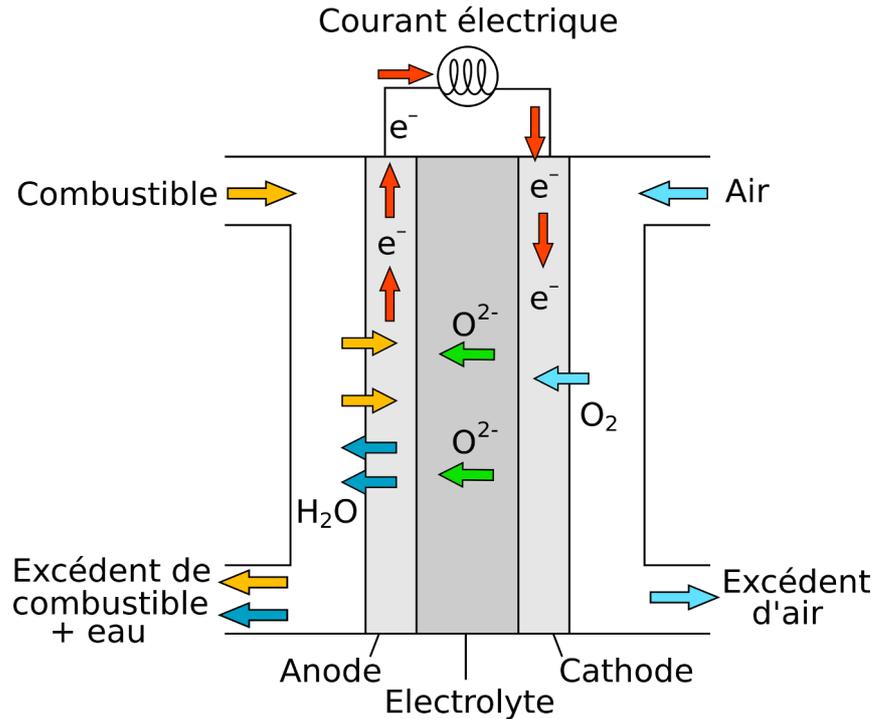


FIGURE 1 – Schématisation d'une SOFC à géométrie planaire.

Contexte : Projet Evolve

Des variantes de la schématisation, présentée Fig.1, conduisent à une large variété de PAC à géométrie planaire. La PAC du projet Européen Evolve résulte de la *fusion* des PAC de type ASC (*Anode Supported Cell*) et MSC (*Metal Supported Cell*).

L'ASC est une SOFC pour laquelle l'anode, généralement composée de NiO (oxyde de Nickel) et de YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*), est chargée d'assurer la tenue mécanique d'où son épaisseur (plus de $300\mu\text{m}$). L'électrolyte est généralement composé de YSZ [83]. Depuis quelques années une barrière de diffusion est placée entre l'électrolyte et la cathode. Elle est constituée d'oxyde de cérium (GCO - *Gadolinium Doped Ceria*) qui permet de limiter les réactions chimiques entre ces deux couches [167, 184]. La cathode à base de LSCF (*Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite*) est utilisée avec un ajout de YSZ afin d'en augmenter la conductivité ionique. Ce type de PAC bénéficie d'une longue durée de vie (supérieure à 10000 heures [136]) et d'une grande densité de puissance (550mWcm^{-2} [136]). Cependant, à cause de la haute température de fonctionnement (750°) et de la présence de Nickel dans la composition de l'anode de l'ASC, on observe un phénomène de dégradation de la PAC dû à la présence de Nickel. Cette dégradation se traduit par une augmentation de sa résistance de polarisation puis de sa résistance [18]. La dégradation dépend notamment de la quantité de sulfure d'Hydrogène H_2S présent dans le combustible. La fonte du Nickel entraîne même des changements morphologiques qui aboutissent à une fragilisation en termes de tenue mécanique de l'ASC [41].

Afin de palier les problèmes rencontrés dans les ASC, les PAC de type MSC ont été développées. Il s'agit d'ajouter une couche supplémentaire à la SOFC (du côté gauche de l'anode sur la Fig.1). Cette couche est métallique et poreuse. Elle permet d'assurer la tenue mécanique de la PAC, ce qui permet de découpler les

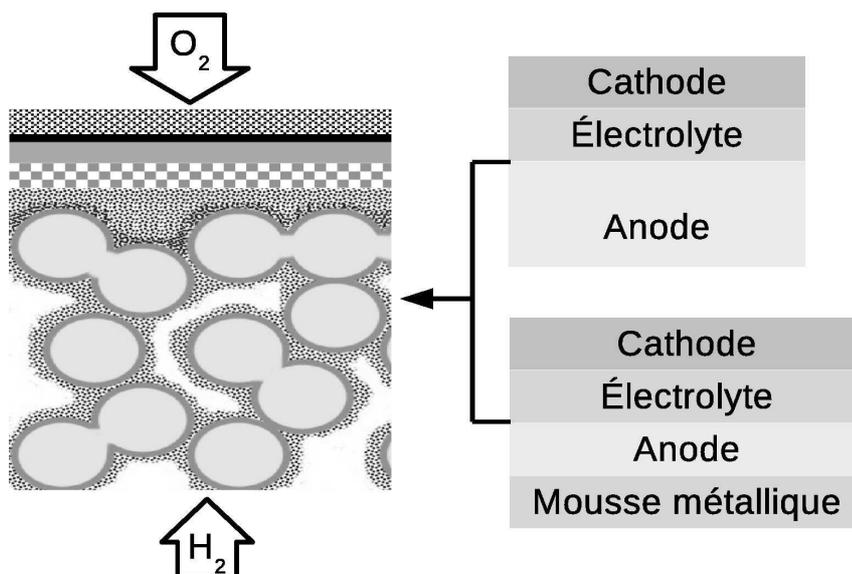


FIGURE 2 – Schéma de l'architecture de la PAC Evolve (à gauche) avec de haut en bas : (i) la cathode (GCO, LSCF, Pores) (ii) la barrière de diffusion en noir (GCO) (iii) l'électrolyte (iv) l'anode fonctionnelle (v) le collecteur de courant. Schéma de l'architecture *Anode Supported Cell* (en haut à droite). Schéma de l'architecture *Metal Supported Cell* (en bas à droite).

fonctionnalités couche par couche. En effet, avec cette astuce, l'anode ne joue plus le rôle de *support mécanique*. Celui-ci est reporté sur une couche supplémentaire appelée collecteur de courant. Ainsi, on diminue les contraintes fonctionnelles liées à l'anode, partie la plus critique de la SOFC [98]. La température de fonctionnement est un peu plus faible que celle de l'ASC (600°). Cependant, la MSC dispose d'une durée de vie plus faible que l'ASC (2500 heures [171]) et une densité de puissance plus faible ($370mW.cm^{-2}$ [171]). Ceci est notamment dû à la dégradation du support métallique ainsi qu'à la réactivité entre l'anode et le métal poreux.

La PAC du projet Evolve vise à tirer le meilleur des technologies ASC et MSC. Pour ce faire, l'utilisation de matériaux de pointe et le découplage des fonctionnalités seront les clefs pour permettre d'accroître les performances de la SOFC Evolve dont l'architecture est représentée Fig. 2.

Le projet Evolve s'articule autour de 9 acteurs dont 7 directement impliqués dans la recherche liée à ces matériaux. L'organigramme présenté Fig. 3 fait état des partenaires du projet. Les poudres du projet (nécessaires à la fabrication des matériaux) sont fournies par CerPoTech (*Ceramic Powder Technology*), les mousses du collecteur de courant sont quant à elles fournies par Alantum. Ces matières premières sont transmises aux acteurs DLR (*Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt*), CdM (Centre des Matériaux, <http://www.armines.net/>) et ISTECH (*Institute of Science and Technology for Ceramics*) chargés de la production des couches actives. Une fois préparées, ces couches sont (éventuellement après des tests de fonctionnement effectués à l'INP de Grenoble ou à la DLR) envoyées au CdM où sont effectuées des acquisitions au MEB. Ceci explique que cette thèse soit effectuée en étroite collaboration avec le CdM (Centre des Matériaux) dans le cadre de la thèse de D. Masson encadrée par A.Chesnaud et A.Thorel.

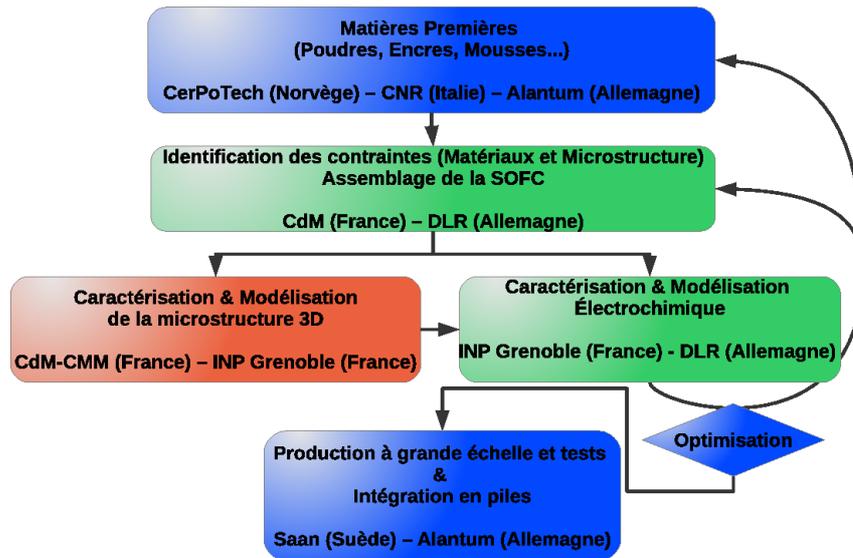


FIGURE 3 – Organigramme simplifié du projet Evolve faisant transparaître les interactions entre les partenaires (en rouge notre contribution).

Objectifs de la thèse

Nous avons vu précédemment que le fonctionnement de la PAC repose en grande partie sur les propriétés de transport de ses couches actives. Le projet Evolve propose, comme nous l'avons vu, une nouvelle architecture de PAC ainsi que l'utilisation d'un assemblage de matériaux innovants du côté de l'anode et du collecteur de courant. Cette thèse s'inscrit dans une problématique d'analyse, de caractérisation et de modélisation des couches actives de la PAC Evolve. La cathode du projet est constituée du composé LSCF, un matériau qui a été largement étudié [166, 84, 40, 75, 55, 176, 203, 169, 184, 80] dans la littérature. Il en est de même pour l'électrolyte constitué de YSZ qui fait l'objet d'un certain nombre de travaux [63, 123, 93, 201, 165, 200, 80]. Ces matériaux sont parfaitement connus et ne représentent pas une innovation majeure du projet. Ils sont par conséquent exclus de nos travaux. L'anode est en revanche spécifique au projet Evolve. Elle se divise en deux parties, l'anode dite *fonctionnelle* et le collecteur de courant. Dans la suite, nous parlerons d'anode et de collecteur de courant afin de ne pas alourdir le propos.

L'anode (en haut à droite, Fig. 4) est en partie constituée de LST (*Lanthanum doped Strontium Titanate*) afin d'en assurer les propriétés de conductivité électronique (en gris sur l'image). Elle est aussi constituée de GCO permettant d'assurer la conductivité ionique au sein du composite (en blanc Fig. 4). Ce composite céramique est bien évidemment poreux (en noir Fig. 4), afin d'assurer l'acheminement du dihydrogène et l'évacuation de l'eau. Le composite LST-GCO est relativement prometteur [204] mais il est cependant méconnu d'un point de vue microstructural. Le collecteur de courant est quant à lui défini à deux échelles. Tout d'abord à l'échelle de la mousse (en bas à gauche, Fig. 4), il est constitué d'une mousse de NiCrAl permettant d'assurer la tenue mécanique de la SOFC. Cette mousse est imprégnée par une céramique permettant d'assurer le transport électronique. Le collecteur est aussi un matériau possédant des pores à cette échelle. Ensuite, si l'on regarde la céramique de plus près (en bas à droite, Fig. 4), nous observons un matériau bi-

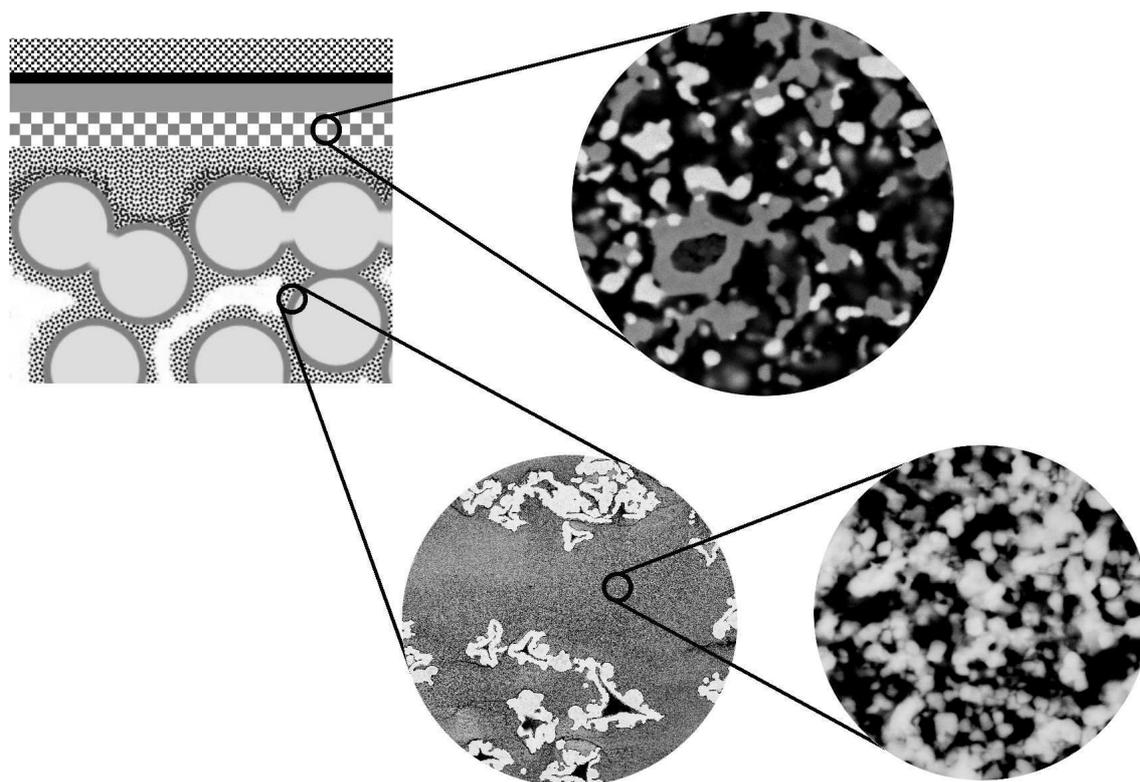


FIGURE 4 – Schéma de l'architecture de la PAC Evolve (en haut à gauche), se référer à la légende de la Fig. 2 pour plus de détails sur les couches représentées. Acquisitions au MEB : (i) Anode *fonctionnelle* (en haut à droite) composée de LST (en gris), de GCO (en blanc) et de pores (en noir). (ii) Collecteur de courant à l'échelle de la mousse (en bas à gauche). Le collecteur de courant est composé, à l'échelle de la mousse, d'une mousse de NiCrAl (en blanc) imprégnée d'une phase céramique (en gris) et de pores (en noir). (iii) Collecteur de courant à l'échelle de la céramique (en bas à droite). La phase céramique du collecteur de courant est composée, sur cette image, de LST (en gris clair) et de pores (en noir).

phasé constitué de LST assurant le transport électronique et de pores assurant la perméabilité de ce milieu aux fluides (eau et dihydrogène).

Dans cette thèse, l'originalité des travaux est de rechercher à estimer et à optimiser les propriétés de transport (conductivités, perméabilité) de composants innovants en partant d'images bidimensionnelles (et donc à moindre coût) du matériau représenté à différentes échelles.

Nous démarrons nos travaux avec des images acquises au CdM (D.Masson et al.) par MEB (Microscopie Électronique à Balayage). Cette technique d'observation et d'analyse des matériaux est largement répandue dans la littérature [92, 64, 79]. L'analyse automatique de ces images de matériaux fait intervenir des outils d'analyse d'images afin d'obtenir une segmentation des phases en présence, comme c'est l'usage de le faire dans l'étude de matériaux [92, 64, 94, 79]. Subséquemment nous proposons une caractérisation statistique des microstructures étudiées. La caractérisation des matériaux est une pratique courante [53, 92, 64, 94, 79] qui permet de dresser une empreinte morphologique du matériau. Ces travaux font l'objet de la Partie II de ce manuscrit.

La particularité de ces travaux se situe, entre autres, dans le développement de modèles tridimensionnels génériques des milieux étudiés. Nous pouvons en observer un certain nombre dans la littérature [140, 92, 157, 47]. Cependant, nous faisons face ici, à une problématique originale où d'une part la donnée des microstructures est bidimensionnelle et où d'autre part, les matériaux étudiés sont (dans le cas de l'anode) triphasés, ce qui peut être un frein conséquent au développement de modèles génériques [92]. La modélisation des matériaux étudiés fait l'objet de la Partie III de cette thèse.

L'objectif de cette modélisation est triple. Premièrement, nous disposons de microstructures modèles (en trois dimensions) qui nous permettent d'estimer des caractéristiques morphologiques impossible à estimer en deux dimensions, directement sur les images segmentées. Deuxièmement, le fait de disposer de microstructures tridimensionnelles nous permet de prédire, au moyen d'outils numériques, les propriétés de transport des matériaux réels associés. Troisièmement, ces modèles génériques nous amènent à la singularité de ces travaux qui est, comme nous l'avons compris, l'optimisation des microstructures au regard des propriétés calculées. Ce troisième volet, tout à fait original constitue l'objectif final de cette thèse. La Partie IV traite de l'ensemble des problématiques présentées dans ce paragraphe.