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 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

SOMMAIRE

5. Références bibliographiques

4. Conclusion et faisabilité expérimentale

109

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] :

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

$$\sigma_{i,YSZ}^{eff} = \sigma_{i,YSZ} \times \frac{\upsilon_{YSZ}}{\tau_{YSZ}}$$
(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] :

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

Avec u le potentiel ionique et σ_{YSZ} la conductibilité ionique dans YSZ. Le terme B×iv 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] :

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

$$\sigma_{e,LSM} = \frac{4.2 \times 10^5}{T} \times \exp\left(\frac{-1200}{T}\right)$$
(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 :

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

$$\sigma_{e,LSM}^{eff} = \sigma_{e,LSM} \times \frac{\upsilon_{LSM}}{\tau_{LSM}}$$
(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).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_{e}^{\text{eff}} \times \frac{\partial e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\sigma_{e}^{\text{eff}} \times \frac{\partial e}{\partial y} \right) = B \times i_{v}$$
(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] :

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

$$\frac{dy_{i}}{dz} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{y_{i} \times N_{j} - y_{j} \times N_{i}}{C \times D_{i,j}^{\text{eff}}}, i = 1, 2, ..., NC$$
(44)

Avec
$$D_{i,j}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times D_{i,j}$$
 (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 :

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

$$-C \times \frac{dy_{i}}{dz} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{y_{i} \times N_{j} - y_{j} \times N_{i}}{C \times D_{i,j}^{eff}} + \frac{N_{i}}{D_{i,K}^{eff}}, i = 1, 2, ..., NC$$
(47)

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

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

$$-\nabla x_{i} - \frac{X_{i} \times K}{D_{k,Kn}^{eff} \times \mu} \cdot \nabla P = \sum_{j=1, j \neq i}^{n} \frac{X_{j} \times N_{i} - X_{i} \times N_{j}}{C \times D_{i,j}^{eff}} + \frac{N_{i}}{D_{k,Kn}^{eff}}$$
(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 :

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

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

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

où l'indice 1 est utilisé dans le cas de l'anode (H₂, H₂O) et l'indice 2 dans le cas de la cathode (O₂, N₂), 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 :

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

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

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

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

$$M_{12} = \frac{2}{M_1^{-1} + M_2^{-1}}$$
(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 :

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{d}_{p}^{2}}{72 \times \tau} \times \frac{\varepsilon^{3}}{(1 - \varepsilon)^{2}}$$
(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.

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

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

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

$$i_{tpb,anode} = 31,4 \times P_{H_2} \tag{60}$$

$$i_{tpb,cathode} = 1,10 \times P_{O_2}$$
(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 :

$$\eta_{\text{act},a} = \left(\phi_{e,a} - \phi_{\text{YSZ}}\right) - E_a^0 \tag{62}$$

$$\eta_{\text{act,c}} = -\phi_{\text{e,c}} + \phi_{\text{YSZ}} + E_{\text{c}}^{0}$$
(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 :

$$E_{a}^{0} = -\frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \frac{P_{H_{2}, tpb}}{P_{H_{2}O, tpb}}$$
(64)

$$E_{c}^{0} = E^{\text{Nernst}} + \frac{R \times T}{4 \times F} \times \ln P_{O_{2}, \text{tpb}}$$
(65)

Avec les conditions limites suivantes :

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

La surtension d'activation peut être ainsi écrite :

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

$$\eta_{\text{act,c}} = -e + u - \frac{R \times T}{4 \times F} \times \ln \frac{c_{O_2,\text{bulk}}}{c_{O_2,\text{bulk}}} = E_c - (\phi_{e,c} - u)$$
(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} (m² m⁻³) par le courant réactionnel par unité de surface i_{TPB} (A m⁻²).

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

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_{YSZ}^0 (conductivité du massif)	$3,34 \times 10^4 \times \exp(-10300/T)$ [S m ⁻¹]
σ_{YSZ}^{eff} (conductivité effective)	$\sigma_{YSZ}^0 \times V_{YSZ} \times \tau_{YSZ}$
l_{tpb} (longueur des segments TPB)	$1,8 \times 10^{12} \text{ [m m}^{-3}\text{]}$
d _p (diamètre moyen des particules)	2 [µm]

Tableau III-1. Paramètres de simulation.

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

	Conditions
Cathode (N)	$P = 1 \text{ atm} (21\% O_2 + 79\% N_2); \text{ grad}(u) = 0; e = 0$
Anode (S)	P = 1 atm (97% H ₂ + 3% H ₂ O); 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].

$$i_{tpb,a} = \frac{\eta_{act,a}}{1,645 \times P_{H_2}^{-0,11} \times P_{H_2O}^{-0,67} \times exp\left(\frac{10212}{T}\right) \times 10^{-4 \times \eta_{act,a}}}$$
(70)
$$i_{tpb,c} = \frac{R \times T}{4 \times F} \times \frac{2 \times sinh\left(\frac{\eta_{act,a}}{R \times T}\right)}{0,00136 \times P_{O_2}^{-0,25} \times exp\left(\frac{17401}{T}\right)}$$
(71)

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

$$I_{\rm T} = \int_{\rm AV} i_{\rm V} \times dx \times dy \tag{72}$$

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 :

$$\eta_{act,a}^{t} = \frac{\int \eta_{act,a} \times i_{V} \times dV}{\int i_{V} \times dV}$$
(73)

$$\eta_{\text{conc},a}^{t} = \frac{\int \eta_{\text{conc},a} \times i_{V} \times dV}{\int i_{V} \times dV}$$
(74)

Avec $\eta_{act,a}^t$ et $\eta_{conc,a}^t$ 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 :





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.

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

Tableau III-3. Paramètres géométriques.

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 ($T_e = 50, 80 \mu m$).

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	
Te	[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 μ m et H > 100 μ m. 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 μ m, L = 100 μ m, D = 10 μ m et T = 80 μ m, les performances sont diminuées d'un facteur Δ I 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 μ m). 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-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 μ m. 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 μ m. L'épaisseur de la cathode est quant à elle portée à 100 μ m. Evidemment, localement les épaisseurs complémentaires de la cathode et de l'anode peuvent varier de 100 μ m, étant donné que la profondeur maximale H des motifs 3D est fixée à 100 μ m (figure III-5). D et L sont, quant à eux, fixés à 50 μ m pour tous les motifs.



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 × 200 µm².

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%

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

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 (H₂ et O₂) 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'H₂O (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 μ m pour l'anode, et qui peut dépasser 50 μ m 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 luimême 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.

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

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



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 μ m, 125 μ m) 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.



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

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

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