
Description des SOFC

Sommaire

I.1	Historique	3
I.2	Fonctionnement	4
I.2.1	Principe de fonctionnement	4
I.2.2	Réaction dans le cas de l'hydrogène	4
I.2.3	Origine de la force électromotrice	5
I.2.4	Cellule en fonctionnement	6
I.3	Matériaux utilisés	9
I.3.1	Electrolyte	9
I.3.2	Anode	14
I.3.3	Cathode	16

I.1 Historique

Le principe de fonctionnement des piles à combustible fut découvert en 1838 par Christian Friedrich Schoenbein, mais c'est Sir William Grove qui est considéré comme le père de ces systèmes¹. C'est lui qui réalisa en 1839 le premier prototype de pile et qui en fit une démonstration publique. Cette première pile utilisait l'acide sulfurique comme électrolyte et le platine comme matériau d'électrodes. Après ces premières recherches sur les piles, il n'y eut pas de développements importants pendant près d'un siècle.

En 1953, Francis T. Bacon réalisa la première pile utilisant un électrolyte alcalin et des électrodes en nickel et oxyde de nickel. C'est ce prototype qui a convaincu la NASA d'équiper de piles tous les modules habités des programmes Gemini et Apollo dans les années 60. Ce sont encore aujourd'hui les piles à combustible qui sont utilisées dans les navettes américaines.

Le choc pétrolier de 1973 a été un catalyseur pour le lancement de nouveaux programmes de recherches en Europe, au Japon et en Amérique du Nord. Cependant, dans les années 80, les recherches menées en Europe diminuent considérablement alors que le Japon et l'Amérique du Nord poursuivent leurs efforts. Il faut attendre les années 90, avec la prise de conscience des différents problèmes écologiques, la diminution des réserves en énergies fossiles et les progrès de la recherche, pour que de nouveaux programmes soient lancés en Europe.

¹[GROVE, 1839]

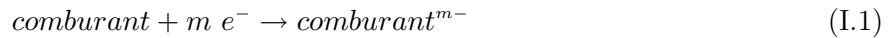
I.2 Fonctionnement

I.2.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible permet de transformer l'enthalpie libre d'une réaction d'oxydation en énergie électrique. L'élément de base d'une pile à combustible est la cellule élémentaire constituée de trois couches :

- une anode,
- une cathode,
- un électrolyte purement ionique.

C'est au travers de l'empilement de ces trois éléments que la réaction d'oxydation a lieu. Le carburant, espèce réductrice, est approvisionné du côté de l'anode, alors que le comburant, l'oxydant, se trouve du côté de la cathode. Dans le cas des SOFC, c'est le comburant qui traverse l'électrolyte pour réagir avec le carburant. Pour ce faire, l'oxygène doit se réduire pour donner naissance aux ions oxonium qui peuvent traverser le conducteur purement ionique qu'est l'électrolyte :



L'espèce électrochimiquement active, le comburant, n'est pas présente avec la même concentration du côté anodique et du côté cathodique. C'est cette différence d'activité chimique qui est à l'origine de la différence de potentiel électrique aux bornes d'une cellule.

I.2.2 Réaction dans le cas de l'hydrogène

Les SOFC permettent de transformer l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (Réaction I.2) en énergie électrique.



Cette réaction ne se produit pas directement de cette façon ; elle correspond à la somme des différentes réactions ayant lieu aux électrodes. Tout d'abord à la cathode :



Puis à l'anode :



Il y a réduction de l'oxygène à la cathode (Réaction I.3) ; les ions ainsi créés diffusent à travers l'électrolyte afin de réagir avec le carburant à l'anode (Réaction I.4). Le principe de fonctionnement est schématisé par la Figure I.1.

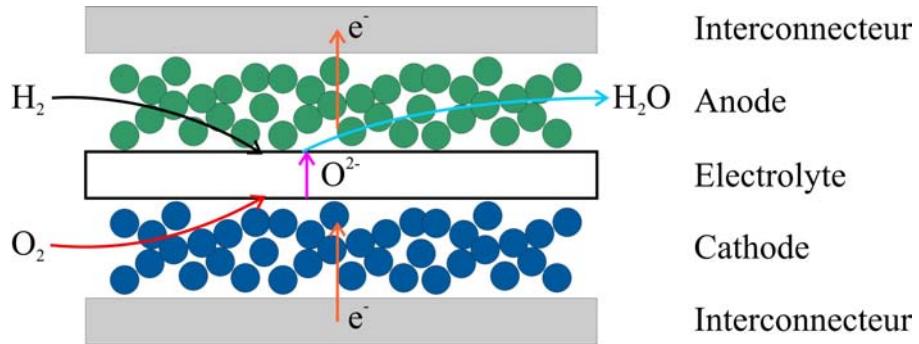


FIG. I.1 – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

I.2.3 Origine de la force électromotrice

En plaçant la cellule dans les conditions d'utilisation (température T, pressions partielles d'oxygène $p_{O_2}^C$ et $p_{O_2}^A$ respectivement à la cathode et à l'anode) mais en la laissant toutefois en circuit ouvert, le système cellule/ compartiments gazeux se trouve alors à l'équilibre thermodynamique. Il y a de chaque côté de l'électrolyte équilibre entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène (Figure I.2).

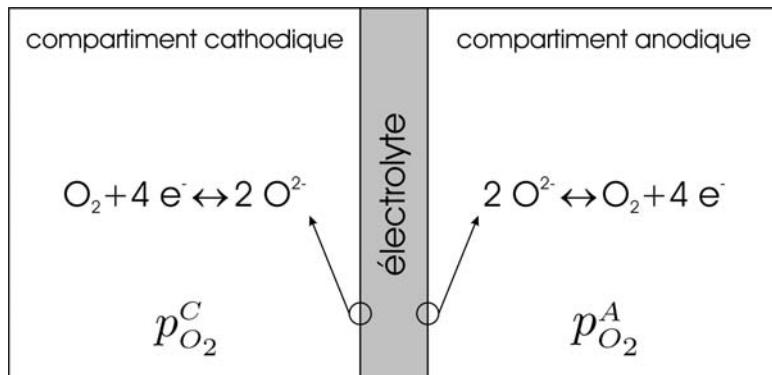


FIG. I.2 – Environnement en oxygène d'un électrolyte et équilibres aux interfaces

Il est possible d'exprimer la différence de potentiels électriques présente entre les deux faces d'un électrolyte en fonction des pressions partielles d'oxygène.

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{O^{2-}} &= \mu_{O^{2-}} - 2\mathcal{F}\varphi^{ES} \\ \tilde{\mu}_{O_2} &= \mu_{O_2} \\ \tilde{\mu}_{e^-}^{A/C} &= \mu_{e^-}^{A/C} - \mathcal{F}\varphi^{A/C}\end{aligned}$$

Avec : $\tilde{\mu}$, le potentiel électrochimique
 μ , le potentiel chimique
 φ , le potentiel électrique
et \mathcal{F} , la constante de Faraday

Écriture aux interfaces des réactions redox à l'équilibre :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \mu_{O_2}^C + 4\tilde{\mu}_{e^-}^C & = & 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^C \\ \mu_{O_2}^A + 4\tilde{\mu}_{e^-}^A & = & 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^A \end{array} \right. \quad (I.5)$$

L'électrolyte solide étant un conducteur ionique, on a donc :

$$\begin{aligned} \text{Grad } C_{O^{2-}} &= 0 \\ \iff \mu_{O^{2-}}^C &= \mu_{O^{2-}}^A \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

En combinant les équations I.5 et I.6 et en remplaçant les potentiels électrochimiques par la somme des potentiels chimiques et électriques, on obtient :

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{lcl} \mu_{O_2}^C + 4\mu_{e^-}^C - 4\mathcal{F}\varphi^C & = & 2\mu_{O^{2-}}^{ES,C} - 4\mathcal{F}\varphi^{ES,C} \\ \mu_{O_2}^A + 4\mu_{e^-}^A - 4\mathcal{F}\varphi^A & = & 2\mu_{O^{2-}}^{ES,A} - 4\mathcal{F}\varphi^{ES,A} \\ \mu_{O^{2-}}^{ES,A} = \mu_{O^{2-}}^{ES,C} \text{ et } \tilde{\mu}_{O^{2-}}^{ES,A} = \tilde{\mu}_{O^{2-}}^{ES,C} \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{lcl} \varphi^C - \varphi^{ES,C} & = & \frac{1}{4\mathcal{F}}(\mu_{O_2}^C + 4\mu_{e^-}^C - 2\mu_{O^{2-}}^{ES,C}) \\ \varphi^{ES,A} - \varphi^A & = & \frac{1}{4\mathcal{F}}(2\mu_{O^{2-}}^{ES,A} - \mu_{O_2}^A - 4\mu_{e^-}^A) \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{lcl} \varphi^{ES,A} & \simeq & \varphi^{ES,C} \\ \varphi^C - \varphi^A & = & \frac{1}{4\mathcal{F}}(\mu_{O_2}^C + 4\mu_{e^-}^C - \mu_{O_2}^A - 4\mu_{e^-}^A) \end{array} \right. \\ E^C - E^A = \frac{1}{4\mathcal{F}}(\mu_{O_2}^C - \mu_{O_2}^A) \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

Avec : E^C , le potentiel de la face de cathode
et E^A , le potentiel de la face d'anode

Le potentiel chimique μ d'un constituant gazeux est fonction de sa pression p , du potentiel de référence μ_0 de ce gaz et de la pression de référence p_0 :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (\text{I.8})$$

A l'aide cette expression et de l'équation I.7, on exprime la valeur de la force électromotrice en fonction des pressions d'oxygène dans les compartiments d'électrodes.

$$fem = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{p_{O_2}^C}{p_{O_2}^A} \quad (\text{I.9})$$

I.2.4 Cellule en fonctionnement

Lorsque la cellule débite du courant, la tension à ses bornes chute à cause de plusieurs phénomènes :

- la résistance de l'électrolyte : qui dépend de la nature de l'électrolyte et de son épaisseur,
- la surtension cathodique,
- la surtension anodique.

Ces deux surtensions sont issues des polarisations d'activation et de concentration, ainsi que des pertes ohmiques dues à la résistivité électronique des électrodes.

a) Polarisation d'activation

Pour qu'une réaction chimique ait lieu, il est nécessaire que les réactifs atteignent un certain niveau d'énergie : l'énergie requise est dite d'activation. Ceci se traduit, dans le cas des SOFC, par une polarisation d'activation η_{act} qui reflète le phénomène de transfert électronique entre le conducteur ionique et le conducteur électronique. La polarisation d'activation peut être reliée à la densité de courant i , à la densité de courant d'échange i_o et au nombre d'électrons transférés n_e à l'aide de l'équation de Butler-Volmer² :

$$i = i_o \left\{ \exp \left(\beta \frac{n_e \mathcal{F} \eta_{act}}{RT} \right) - \exp \left(-(1 - \beta) \frac{n_e \mathcal{F} \eta_{act}}{RT} \right) \right\} \quad (\text{I.10})$$

En prenant β , le coefficient d'échange, égal à 0,5, l'équation de Butler-Volmer se simplifie et l'on obtient l'expression suivante :

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{n_e \mathcal{F}} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (\text{I.11})$$

Considérons une cellule présentant les propriétés suivantes :

- $i_{0a} = 5300 \text{ A.m}^{-2}$,
- $i_{0c} = 2000 \text{ A.m}^{-2}$.

En appliquant l'équation I.11, on obtient le graphe de la figure I.3. L'énergie nécessaire à cette activation est déduite de la force électromotrice de la cellule, ce phénomène est donc préjudiciable aux performances de la cellule.

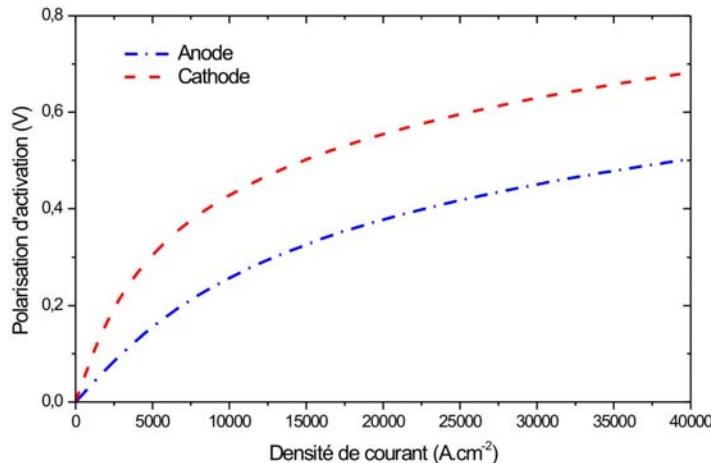


FIG. I.3 – Polarisation d'activation de l'anode et de la cathode en fonction de la densité de courant

b) Polarisation de concentration

Pour qu'une cellule soit pleinement efficace, les réactifs gazeux doivent alimenter en permanence les zones réactionnelles. Le type de diffusion gazeuse rencontré dans une électrode dépend de la taille de la porosité : lorsque celle-ci est élevée, les chocs molécule-molécule sont prépondérants et il s'agit alors d'une diffusion classique qui suit les lois de Darcy ; par contre, lorsque la porosité est de petite dimension, ce sont les chocs molécule-paroi qui deviennent majoritaires, et l'on parle alors de diffusion de Knudsen. Quand la vitesse de réaction devient trop importante, la diffusion des espèces gazeuses

²[CHAN et al., 2001]

n'est pas assez rapide et la pression partielle dans les zones réactionnelles est alors plus faible que celle du mélange d'alimentation. Cette différence entraîne une polarisation de concentration, qui se traduit comme pour la polarisation d'activation, par une baisse de la tension aux bornes de la cellule. On peut relier la valeur de polarisation aux coefficients de diffusion des différentes espèces gazeuses, à l'épaisseur des électrodes et aux pressions partielles des gaz : on obtient alors deux expressions pour la polarisation de concentration, l'une pour l'anode³ ($\eta_{conc,a}$) et l'autre pour la cathode ($\eta_{conc,c}$) (voir figure I.4) :

$$\eta_{conc,a} = -\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{1 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{l_a}{D_{a(eff)} p_{H_2}^I} i}{1 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{l_a}{D_{a(eff)} p_{H_2O}^I} i} \right) \quad (I.12)$$

$$\eta_{conc,c} = -\frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\frac{p_c}{\delta_{O_2}} - \left(\frac{p_c}{\delta_{O_2}} - p_{O_2}^I \right) \exp \left(\frac{RT}{4\mathcal{F}} \frac{\delta_{O_2} l_c}{D_{c(eff)} p_c} i \right)}{p_{O_2}^I} \right) \quad (I.13)$$

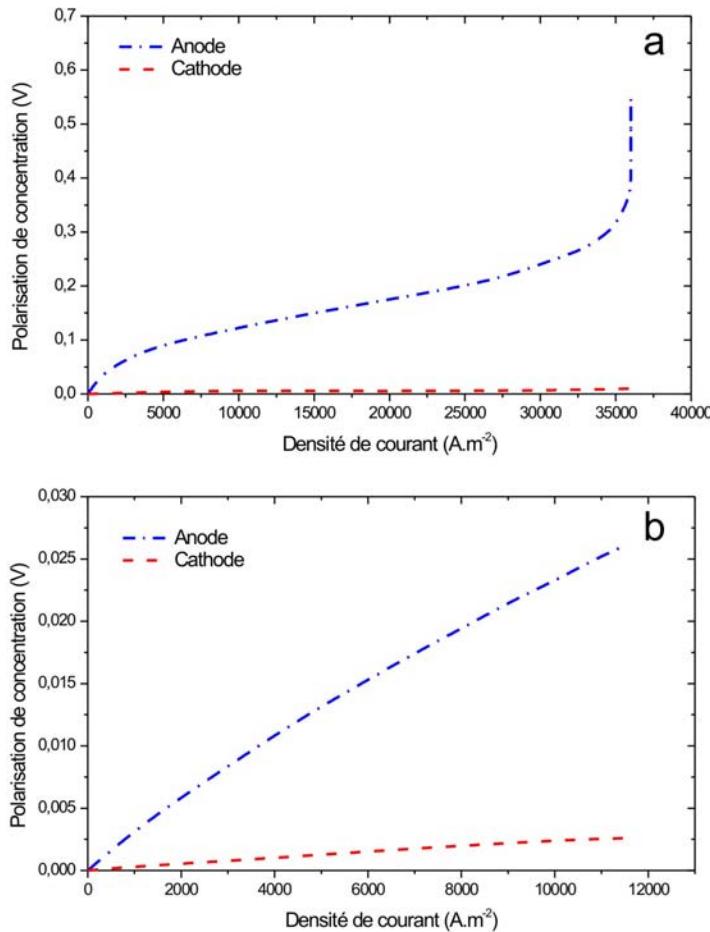


FIG. I.4 – Polarisation de concentration dans le cas d'une cellule supportée par l'anode a) et dans le cas d'une cellule supportée par l'électrolyte b)

³[CHAN et al., 2001]

c) Expression de la tension aux bornes d'une cellule en fonctionnement

En tenant compte de toutes les polarisations liées au fonctionnement d'une cellule et à la nature des matériaux, la tension aux bornes d'une cellule est relié à la densité de courant débité par l'expression suivante :

$$U(i) = f_{em} - R_e i - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} \quad (\text{I.14})$$

Avec : R_e , la résistance de l'électrolyte

I.3 Matériaux utilisés

I.3.1 Electrolyte

Le matériau utilisé comme électrolyte dans les SOFC doit impérativement présenter plusieurs caractéristiques :

- une haute conductibilité ionique,
- une très faible conductibilité électronique,
- une réactivité nulle sous atmosphère réductrice (face côté compartiment anodique) et oxydante (face côté compartiment cathodique).

La conductibilité électrique d'une céramique est liée à trois types de porteurs de charges : les électrons (e), les trous d'électrons (h) et les ions (i). Sa conductibilité totale est donc la somme des contributions de chaque type de porteurs :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k \quad (\text{I.15})$$

Avec $k = e, h, i$

A partir de ces conductibilités partielles σ_k , des nombres de transport sont définis comme suit :

$$t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma} \quad (\text{I.16})$$

Un matériau est considéré comme conducteur ionique pur lorsque le nombre de transport ionique t_i est supérieur ou égal à 0,99. Deux paramètres influencent la concentration de chaque porteur dans le matériau : la température et la pression des gaz. Le domaine d'ionicité ($t_i > 0,99$) est donc borné (voir figure I.5).

En tenant compte des paramètres d'utilisation d'un électrolyte, il est possible de sélectionner plusieurs matériaux remplissant le cahier des charges. Pour la présente étude, c'est la zircone qui a été retenue puisqu'elle présente les propriétés précédemment citées. Ce choix a aussi été dicté par la large utilisation de ce matériau comme électrolyte dans la majorité des élaborations de cellules de type SOFC.

a) Structure cristallographique de la zircone

L'oxyde de zirconium présente une structure de type fluorine (voir figure I.6) qui cristallise sous trois variétés allotropiques différentes :

- jusqu'à 1170°C : monoclinique (avec $a = 5,156 \text{ \AA}$, $b = 5,191 \text{ \AA}$, $c = 5,304 \text{ \AA}$ et $\beta = 98,9^\circ$)
- de 1170°C à 2370°C : quadratique (avec $a = 5,090 \text{ \AA}$ et $\frac{c}{a} = 1,018$)
- au-dessus de 2370°C jusqu'au point de fusion : cubique (avec $a = 5,124 \text{ \AA}$)

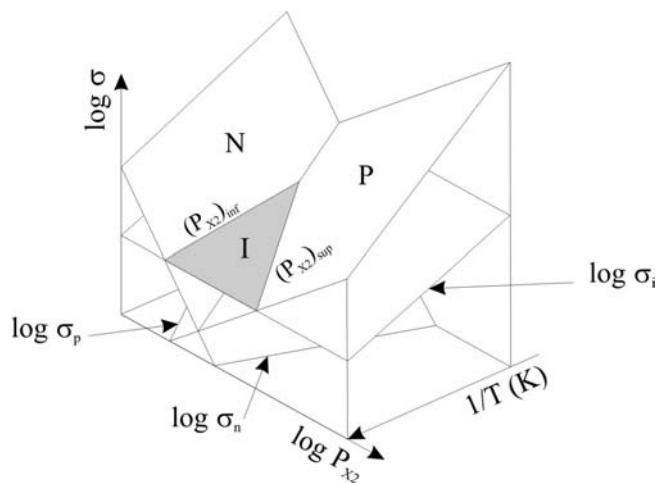


FIG. I.5 – Domaine d'ionicité I d'un matériau [DÉPORTES et al., 1994]

Avec P : domaine où la conduction est assurée par les trous d'électrons

N : domaine où la conduction est assurée par les électrons

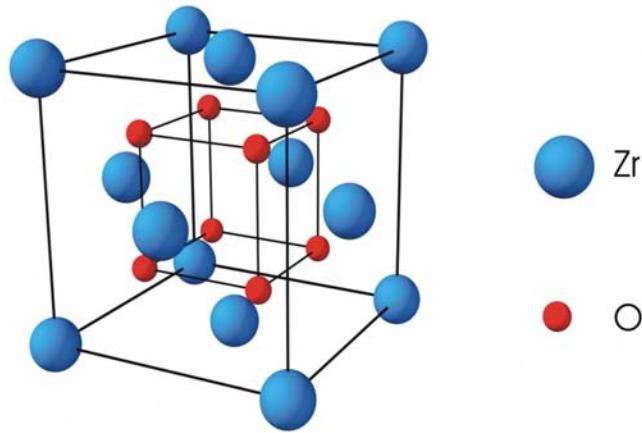
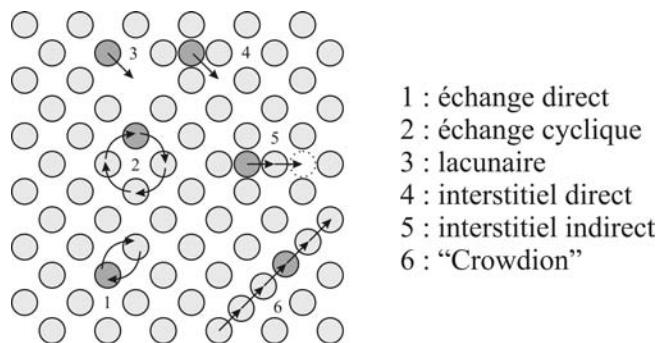


FIG. I.6 – Structure fluorine cubique

b) Conductibilité ionique

La conductibilité des ions O^{2-} d'un oxyde dépend en grande partie de la quantité de lacunes en oxygène puisque le mécanisme de diffusion associé est du type lacunaire simple (voir figure I.7).



- 1 : échange direct
- 2 : échange cyclique
- 3 : lacunaire
- 4 : interstiel direct
- 5 : interstiel indirect
- 6 : "Crowdion"

FIG. I.7 – Schéma des principaux mécanismes de diffusion [DÉPORTES et al., 1994]

Dans le cas de la zircone yttriée, on peut considérer que les lacunes en oxygène sont formées suivant un mécanisme d'échange d'oxygène entre le solide et l'atmosphère environnante :



Les lacunes de zirconium sont créées suivant un mécanisme similaire :



On peut donc écrire l'équation bilan suivante :



Cette équation décrit l'équilibre de Schottky. On peut aussi décrire la formation des lacunes d'oxygène par un mécanisme lié à l'introduction d'un dopant comme l'oxyde d'yttrium :



Malgré la double origine des lacunes d'oxygène dans le réseau, celles qui proviennent du mécanisme de Schottky sont négligeables devant celles qui sont dues au dopage. La conductibilité ionique va donc varier avec le taux de dopant introduit dans la zircone. Le gain de conductibilité n'est cependant pas constant ; lorsque le taux de dopant devient trop important, on observe une baisse de la conductibilité (figure I.8)⁴.

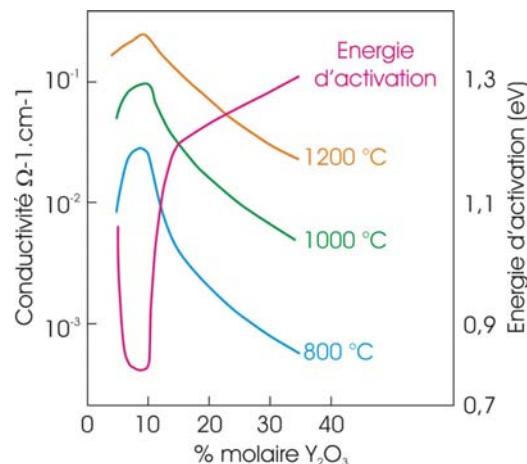


FIG. I.8 – Influence de la température et du taux de dopant sur la conductibilité de la zircone dopée [KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

Le dopage de la zircone entraîne la création de défauts chargés de charges opposés $V_O^{\cdot\cdot}$ et Y_{Zr}' qui peuvent, lorsque leur concentration devient trop importante, interagir pour former des complexes stables. Les lacunes en oxygène sont alors piégées⁵ et ne peuvent plus bouger dans le réseau bloquant ainsi le déplacement de l'oxygène. Cette modification de mécanisme se traduit par la rupture de pente de la courbe décrivant l'énergie d'activation de la conductibilité en fonction du taux de dopant (figure I.8), cette explication a été vérifiée par simulation⁶.

⁴[KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

⁵[KONDŌ et KAWASHIMA, 1998]

⁶[KRÖGER, 1966]

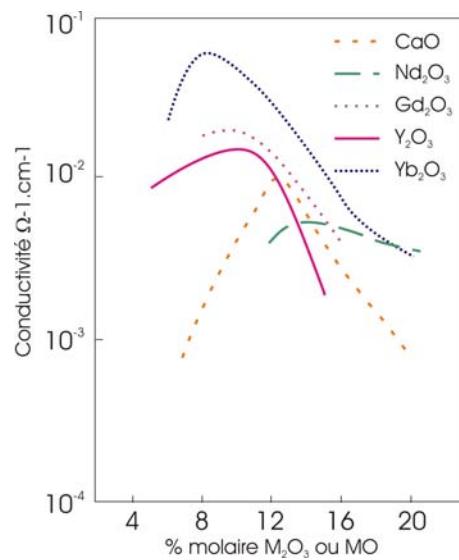


FIG. I.9 – Influence de la nature et du taux de dopant

L'utilisation d'autres dopants, comme Gd₂O₃ ou CaO, donnent le même résultat (figure I.9). La meilleure conductibilité ionique est obtenue pour un taux donné pour chaque dopant utilisé, sa nature influence aussi l'énergie d'activation du mécanisme de conduction (tableau I.1)⁷.

Dopant	Composition (% molaire)	Conductibilité (1000 °C) (10 ⁻² S.cm ⁻¹)	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)
Nd ₂ O ₃	15	1,4	104
Sm ₂ O ₃	10	5,8	92
Y ₂ O ₃	8	10,0	96
Yb ₂ O ₃	10	11,0	82
Sc ₂ O ₃	10	25,0	62

TAB. I.1 – Efficacité des différents dopants de la zircone

c) Conductibilité électronique

La conductibilité électronique globale prend en compte les contributions des électrons et des trous d'électrons. La concentration en électrons \mathbf{C}_e et en trous d'électrons \mathbf{C}_h dépend de la pression en oxygène régnant au voisinage de l'électrolyte. L'équilibre entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du matériau est régi par une constante en atmosphère oxydante (équation I.21) et par une autre constante pour les atmosphères réductrices (équation I.22).



Dans le cas d'une migration électrique pure, c'est-à-dire lorsque les particules chargées -ici les électrons et les trous d'électrons- ne se déplacent que par l'intermédiaire d'un champ électrique, on a :

⁷[MINH, 1993]

$$\sigma_j^0 = C_j \tilde{u}_j^0 z_j^2 \mathcal{F}^2 \quad (\text{I.23})$$

Avec σ_j^0 : la conductibilité particulaire de j
 C_j : la concentration de l'espèce chargée de j
 \tilde{u}_j^0 : la mobilité électrochimique de j
 z_j : la charge de l'espèce j

Par conséquent, comme deux espèces chargées sont présentes, la conductibilité totale σ_{el} est la somme de celle de chaque espèce :

$$\begin{aligned} \sigma_{el} &= \sigma_e + \sigma_h \\ \sigma_{el} &= (C_e \tilde{u}_e^0 z_e^2 + C_h \tilde{u}_h^0 z_h^2) \mathcal{F}^2 \\ \sigma_{el} &= (C_e \tilde{u}_e^0 + C_h \tilde{u}_h^0) \mathcal{F}^2 \\ \sigma_{el} &= \left(\left(\frac{K_2 [O_O^x]}{[V_O^{\cdot\cdot}]} \right)^{1/2} \tilde{u}_e^0 p_{O_2}^{-1/4} + \left(\frac{K_1 [V_O^{\cdot\cdot}]}{[O_O^x]} \right)^{1/2} \tilde{u}_h^0 p_{O_2}^{1/4} \right) \mathcal{F}^2 \end{aligned} \quad (\text{I.24})$$

En régime d'équilibre, il n'y a pas de gradient d'oxygène dans l'électrolyte : donc $[O_O^x]$ et $[V_O^{\cdot\cdot}]$ sont constants, et l'on a :

$$\sigma_{el} = K p_{O_2}^{-1/4} + K' p_{O_2}^{1/4} \quad (\text{I.25})$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } K &= \left(\frac{K_2 [O_O^x]}{[V_O^{\cdot\cdot}]} \right)^{1/2} \tilde{u}_e^0 \mathcal{F}^2 \\ K' &= \left(\frac{K_1 [V_O^{\cdot\cdot}]}{[O_O^x]} \right)^{1/2} \tilde{u}_h^0 \mathcal{F}^2 \end{aligned}$$

Dans la littérature⁸, il est indiqué que la conductibilité électronique totale de la zircone dopée à 8 % molaire en Y_2O_3 est :

$$\sigma_{el} = 10^{-8} p_{O_2}^{-1/4} + 3.10^{-6} p_{O_2}^{1/4} \quad (\text{I.26})$$

d) Conclusion sur le type de conductibilité

Dans les conditions de fonctionnement, un électrolyte est exposé à des atmosphères où la pression partielle en oxygène varie de 2.10^{-1} bar (compartiment cathodique à la pression atmosphérique) à 2.10^{-18} bar (compartiment anodique à la pression atmosphérique). Dans toute cette gamme de pression, le rapport entre la conductibilité ionique et la conductibilité totale est toujours très proche de 0,99 (tableau I.2). La zircone dopée à 8 % en oxyde d'yttrium est donc un électrolyte purement ionique.

P_{O_2} (bar)	σ_{ionique} ($S.cm^{-1}$)	$\sigma_{\text{électronique}}$ ($S.cm^{-1}$)	$\frac{\sigma_{\text{ionique}}}{\sigma_{\text{totale}}}$
2.10^{-1}	$2,4.10^{-2}$	$3,2.10^{-4}$	0,987
10^{-18}	$2,4.10^{-2}$	$3,16.10^{-4}$	0,987

TAB. I.2 – Nature de la conductibilité en fonction de la pression en oxygène

⁸[KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

e) Réactivité

Le dernier critère qu'un matériau utilisé comme électrolyte dans une SOFC doit remplir est sa capacité à ne pas réagir en atmosphère oxydante (compartiment cathodique) et en atmosphère réductrice (compartiment anodique). C'est le cas de la zircone dopée à l'yttrium qui ne s'oxyde pas pour des pressions élevées d'oxygène et qui ne se réduit pas en présence d'hydrogène ou de faibles pressions partielles d'oxygène.

f) Conclusion

La zircone dopée à l'yttrium répond à toutes les conditions requises pour son emploi comme électrolyte dans une SOFC : c'est un électrolyte purement ionique, insensible aux atmosphères de fonctionnement d'une SOFC tant que p_{O_2} est supérieure à 10^{-18} atmosphère.

I.3.2 Anode

a) Propriétés de conductibilité

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O^{2-} . Afin que cette réaction soit possible, il faut qu'il y ait rencontre entre le carburant et les ions, et que les électrons cédés lors de l'oxydation puissent être collectés par les interconnecteurs. Le matériau d'anode doit donc être :

- catalyseur de la réaction d'oxydation du carburant,
- conducteur électronique et ionique,
- compatible avec l'électrolyte (YSZ),
- inerte en milieu réducteur,
- éventuellement catalyseur du reformage du gaz naturel.

b) Reformage du gaz naturel

Les SOFC, grâce à leur température élevée de fonctionnement, peuvent être destinées à être utilisées avec du gaz naturel comme carburant. Cependant, dans les conditions de température et de pression qui règnent dans l'anode lorsqu'une pile débite, il se produit plusieurs réactions qui ne sont pas toutes désirables. On peut notamment observer le craquage du méthane qui est à l'origine d'un dépôt de carbone :



Le carbone ainsi produit peut se déposer sur les grains du catalyseur, le carburant ne s'adsorbe alors plus à la surface de ceux-ci ce qui a pour conséquence d'empêcher la réaction d'oxydation par les ions oxygène (réaction I.28).



L'eau formée lors de l'oxydation du méthane, réagit avec le méthane résiduel ; c'est le vaporeformage, qui est bénéfique puisqu'il donne naissance à deux gaz facilement oxydables, le monoxyde de carbone et l'hydrogène :



Toutefois, le monoxyde de carbone peut se dismuter, et donc être aussi à l'origine d'un dépôt de carbone ; c'est la réaction de Boudouard (réaction I.31).



A la vue de ces différentes réactions : il apparaît évident que l'utilisation directe du gaz naturel est délicate. Il faut éliminer au maximum les risques de dépôt de carbone. Du point de vue thermodynamique, les réactions I.27 et I.31 ne peuvent être évitées simultanément puisque le craquage du méthane est endothermique et la réaction de Boudouard exothermique. Il faut donc utiliser des conditions de fonctionnement qui défavorisent ces réactions en déplaçant les équilibres. Ainsi, pour limiter la réaction de Boudouard, le temps de présence de CO dans l'anode devra être réduit en augmentant la zone de réaction de l'anode. Pour éviter la réaction de craquage, il est nécessaire d'introduire de la vapeur d'eau conjointement au gaz naturel, pour que la réaction de vaporeformage prenne l'ascendant.

c) Matériaux utilisés

Le matériau unanimement utilisé pour l'anode est le nickel. Il possède une grande action catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du gaz naturel, et, de plus, il est très stable en atmosphère réductrice et totalement inerte en présence de zircone dopée à l'yttrium. L'absence de conductibilité ionique est l'inconvénient majeur de ce matériau ; c'est pourquoi on lui associe de la zircone pour former un cermet Ni/YSZ, le réseau de nickel offrant la conductibilité électronique et le réseau de zircone la conductibilité ionique.

L'utilisation d'un cermet limite toutefois la zone de réaction aux points triples {Ni, YSZ, gaz}. Cette zone correspond à la frontière entre deux grains adjacents de nickel et de zircone dopée exposés à l'environnement gazeux. Les points triples ne seront actifs que si les trois sous réseaux de nickel, de zircone et de porosité percolent. Seule cette percolation multiple permettra aux ions O^{2-} de diffuser vers l'ensemble des points triples et aux électrons d'être récupérés par les interconnecteurs.

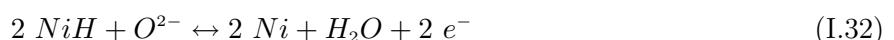
d) Action catalytique du nickel

L'hydrogène possède une grande affinité vis-à-vis du nickel ; ce dernier est d'ailleurs utilisé comme catalyseur dans un grand nombre de réactions de réduction. Lorsqu'il y a contact entre une molécule d'hydrogène et une surface propre de nickel, on observe une adsorption par un mécanisme de chimisorption ; la dissociation qui se produit est réversible, et le temps de séjour d'une molécule à la surface du nickel est de l'ordre de la nanoseconde. Il a été montré que dans le cas de l'utilisation d'un cermet Ni/YSZ comme anode, l'adsorption de l'hydrogène à la surface du nickel était l'étape qui contrôle son oxydation⁹.



FIG. I.10 – Adsorption de l'hydrogène à la surface du nickel

Ce caractère réversible fait que le taux de recouvrement du nickel par de l'hydrogène dépend de la pression du gaz. La liaison créée entre le nickel et l'atome d'hydrogène possède une énergie plus faible que celle de la liaison σ du dihydrogène. L'atome d'hydrogène réagira donc plus facilement avec l'ion oxygène pour former de l'eau (figure I.10 et réaction I.32) :



Le nickel possède aussi une action catalytique sur la réaction de vaporeformage (réaction I.29).

⁹[MOGENSEN et SKAARUP, 1996]

e) Combustibles utilisables avec le cermet Ni/YSZ comme anode

En considérant les différentes actions catalytiques du nickel, on peut donc envisager l'utilisation de deux combustibles différents : l'hydrogène et le méthane. Cependant, une SOFC ne sera intéressante, du point de vue économique, que si elle est apte à fonctionner avec du gaz naturel ou si l'utilisation de l'hydrogène n'entraîne pas de surcoût majeur (prix des reformeurs, stockage de l'hydrogène...).

Il existe deux façons d'utiliser le méthane comme combustible dans le cas où la pile ne serait pas couplée à un reformeur externe :

- par oxydation directe du méthane (I.28) ; cette méthode n'est pas évidente à mettre en œuvre puisque dans cette situation l'on observe un dépôt de carbone nuisible à l'efficacité de l'anode ;
- par reformage interne progressif ; cette approche consiste en la transformation in situ du gaz en un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, qui sera plus facilement brûlé sans dépôt de carbone.

I.3.3 Cathode

Tout matériau utilisé comme cathode doit posséder les caractéristiques suivantes :

- action catalytique vis-à-vis de l'ionisation de l'oxygène,
- grande conductibilité électronique (et ionique si possible),
- grande stabilité chimique durant l'élaboration des cellules et l'utilisation,
- compatibilité avec l'électrolyte.

Les métaux nobles : Ag, Pt, Au... ont été les premiers matériaux sélectionnés ; cependant, leur utilisation est fortement freinée par leur coût et, pour certains, par les températures limites d'utilisation.

C'est pourquoi les recherches ont rapidement porté par la suite sur les oxydes métalliques de type perovskite : ABO_3 (figure I.11). Ces composés peuvent être à la fois conducteur électronique et conducteur ionique à partir d'une certaine température caractéristique du couple AB. Dans le cadre de notre étude, c'est le manganite de lanthane LaMnO_3 qui a été utilisé.

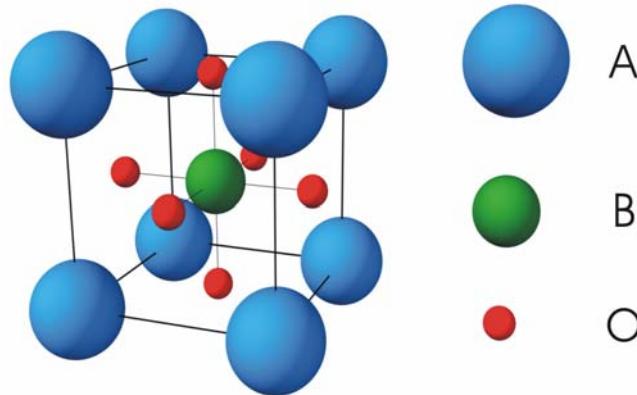


FIG. I.11 – Structure perovskite

a) Relation structure-propriétés électriques des perovskites

Conductibilité ionique

Les composés de type perovskite peuvent cristalliser sous différentes formes allotropiques ; cette capacité est due à la différence de rayon entre l'atome A, alcalino-terreux ou terre rare, et l'atome B, métal de transition. Lorsque la structure est cubique, on a :

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (\text{I.33})$$

R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons atomiques de A, B et O.

Cependant, quand ce n'est pas le cas, on définit un facteur de tolérance t qui représente l'écart à cette structure :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{I.34})$$

La conductibilité ionique du matériau va dépendre en partie de la structure ; plus le facteur de tolérance sera proche de 1 et plus la conductibilité sera élevée¹⁰. Dans notre cas, le facteur de tolérance est égal à 0,986 ; le matériau n'est donc pas un très bon conducteur ionique. Il faudra, comme dans le cas de l'anode, ajouter un matériau conducteur ionique au matériau de cathode pour que la réaction puisse se produire.

Conductibilité électronique

Une autre particularité de ces matériaux est leur aptitude à tolérer des écarts par rapport à la stoechiométrie¹¹ (figure I.12).

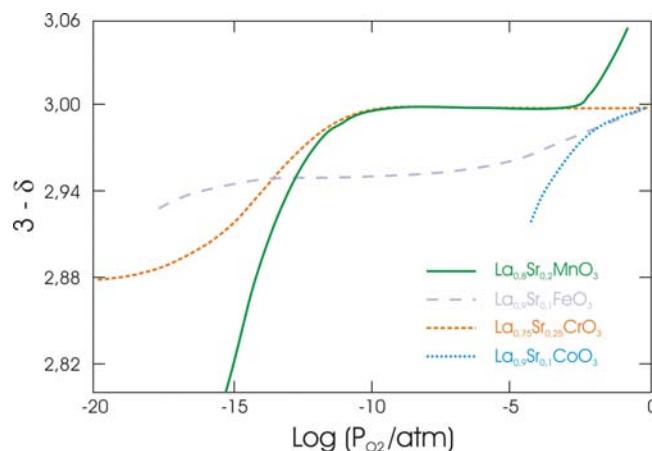
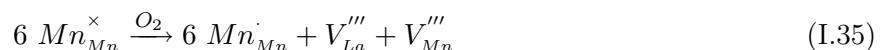


FIG. I.12 – Ecart à la stoechiométrie de différentes perovskites de lanthane [KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

La non-stoechiométrie peut aussi bien affecter l'oxygène que les espèces A et B. Lorsqu'une perovskite est mise en présence d'une atmosphère oxydante, une sur-stoechiométrie en oxygène est observée. Cependant, les dimensions du réseau ne permettant pas l'insertion d'oxygène, c'est donc une modification du degré d'oxydation des cations et l'introduction de lacunes cationiques qui sont observées¹².



Dans une atmosphère réductrice, la perovskite est déficiente en oxygène ; il peut même se produire une démixtion en phase solide qui conduit à l'apparition des deux oxydes séparés.



¹⁰[LYBYE et al., 2000]

¹¹[KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

¹²[DECORSE, 1997]

L'écart à la stoechiométrie en cation a une double origine : l'action d'une atmosphère oxydante ou réductrice et le changement de degré d'oxydation du cation B. Ce dernier cas est possible puisque les métaux de transitions présentent plusieurs degrés d'oxydation ; le manganèse par exemple présente un degré +II dans MnO , +IV dans MnO_2 , et +VII dans MnO_4^- .

La présence d'un métal à deux degrés d'oxydation différents est à l'origine de la conductibilité électronique du matériau : on est en présence d'une conductibilité du type "petit polaron". Les électrons se déplacent par saut entre deux atomes voisins de même nature mais de degrés d'oxydation différents (figure I.13).

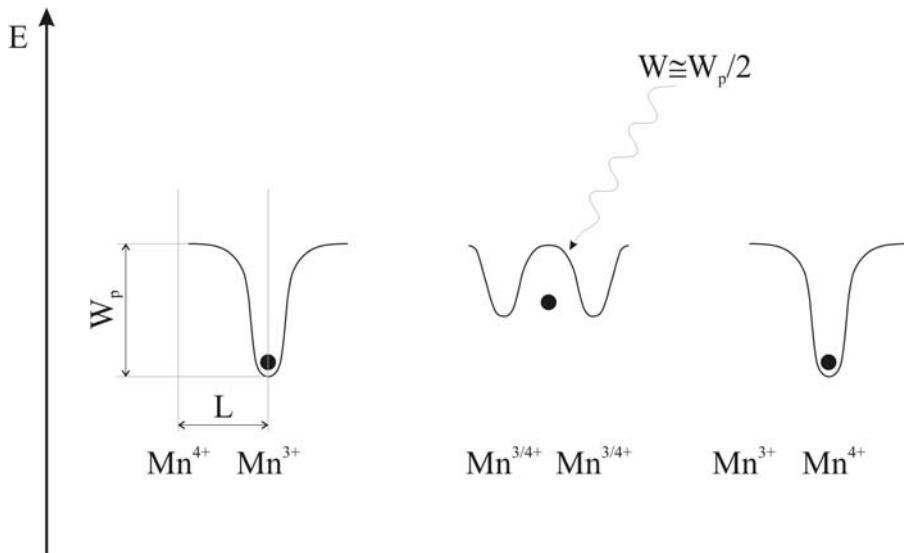


FIG. I.13 – Schéma du mécanisme de déplacement des électrons par le modèle "petit polaron"

Ce phénomène peut être assimilé, d'un point de vue chimique, à une oxydoréduction interne, l'énergie d'activation nécessaire à ce saut électronique étant apportée par les phonons. Ce type de conduction est donc thermoactivée.

Pour expliquer plus en détail la variation de la conductibilité en fonction de la température, il faut considérer la mobilité de l'électron, et donc tous les sauts possibles avec ses premiers proches voisins. La mobilité apparente μ de l'électron suit une loi classique qui tient compte des différentes probabilités de sauts :

$$\mu = \frac{e\ell^2}{kT} P \quad (\text{I.37})$$

Avec ℓ : la distance intersite

P : la fréquence de sauts intersites

Pour qu'un électron puisse être transféré d'un site à un autre, plusieurs critères doivent être réunis :

- la présence de deux sites voisins possédant des degrés d'oxydation différents,
- l'activation des niveaux électroniques par un phonon.

Chacun de ces phénomènes possède une probabilité P_i de se dérouler à un instant donné, avec $i = 1, 2, 3$. P_1 représente la probabilité de trouver deux sites voisins possédant des degrés d'oxydation différents ; P_2 représente la probabilité qu'un phonon assure la distorsion locale permettant l'égalisation des niveaux donneurs et accepteurs ; P_3 représente la probabilité de transfert électronique.

$$P = P_1 P_2 P_3 \quad (I.38)$$

$$P_1 = C(1 - C) \quad (I.39)$$

$$P_2 = \nu^0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (I.40)$$

$$P_3 = \exp(-2\alpha\ell) \quad (I.41)$$

Avec C : la proportion de manganèse au degré d'oxydation +IV

α : une caractéristique intrinsèque de l'élément de transition

ν^0 : la fréquence de vibration de l'espèce chargée

W : l'énergie d'activation du phénomène de saut

La conductibilité électronique s'exprime donc de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{e\ell^2}{kT} C(1 - C) \nu^0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp(-2\alpha\ell) \quad (I.42)$$

$$\Leftrightarrow \sigma = \frac{A}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (I.43)$$

$$\ln(\sigma T) = \frac{A}{k} \left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (I.44)$$

$$\Leftrightarrow \ln(\sigma T) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (I.45)$$

Amélioration des propriétés électriques par dopage

La conductibilité électrique du matériau est liée à sa stoechiométrie ; par conséquent, l'introduction d'un composé pouvant modifier celle-ci de façon significative aura un impact sur les propriétés de conduction. Un oxyde métallique sera dopant si le degré d'oxydation du métal qu'il contient est différent de trois. De cette façon, lorsqu'il sera introduit dans le réseau, il créera des lacunes en oxygène et oxydera une partie des cations B. Il influencera ainsi à la fois les conductibilités ionique et électronique. Parmi tous les éléments étudiés, le strontium sous la forme SrO apparaît comme le plus influant (figure I.14).

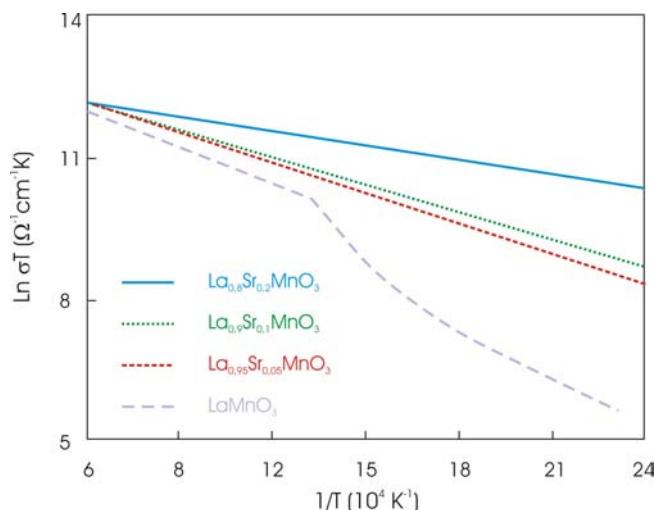
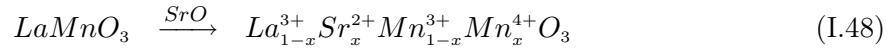
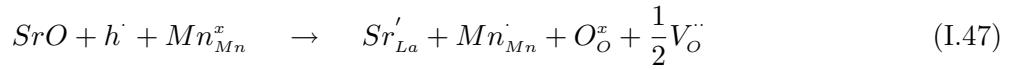


FIG. I.14 – Influence de la température et du taux de dopant sur la conductibilité électronique [KAWADA et YOKOKAWA, 1997]

Son rayon atomique étant proche de celui du lanthane, il se positionnera sur le même type de site.



Le mécanisme de conduction électronique est de type "petit polaron" tant que $x < 0,5$; pour des valeurs plus élevées, la conduction devient de type métallique. La conductibilité ionique n'est pas, quant à elle, suffisamment améliorée pour que LSM assure aussi le rôle de conducteur ionique.

b) Matériaux utilisés pour la cathode

Il a été montré dans la littérature que le manganite de lanthane dopé au strontium permettait l'ionisation de l'oxygène et était conducteur électronique; cependant, sa faible conductibilité ionique dans les conditions d'utilisation compromet son utilisation comme cathode. Pour palier à ce problème, c'est une cathode composite qui est couramment utilisée^{13 14}. Elle est constituée d'un réseau de LSM, d'un réseau de YSZ et d'un réseau de porosité. Le réseau de LSM assure la dissociation et la conduction électronique, celui de YSZ la conduction ionique et le réseau de porosité l'acheminement du gaz dans tout le volume de la cathode. Comme dans le cas de l'anode, ces trois réseaux doivent percoler pour que la cathode atteigne son efficacité maximale.

¹³[DUSASTRE et KILNER, 1999]

¹⁴[VAN HERLE J., 1994]