Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de chimie physique et analytique de Paris centre (ED 388)

IRCP- UMR 8247- Equipe Interface, Electrochimie, Energie

Apport de la pression sur les performances d'une cellule d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

Par Quentin Cacciuttolo

Thèse de doctorat d'électrochimie et stockage de l'énergie

Dirigée par Armelle Ringuedé

Présentée et soutenue publiquement le 04 décembre 2014

Devant un jury composé de :

Pr John T.S. Irvine	University of St Andrews	Rapporteur
Pr Yann Bultel	LEPMI (Institut polytechnique de Grenoble)	Rapporteur
Pr François Huet	LISE (UPMC Paris VI)	Examinateur
Dr Jérôme Laurencin	CEA Grenoble	Examinateur
Dr Armelle Ringuedé	IRCP (CNRS)	Directrice de Thèse
Pr Michel Cassir	IRCP (ENSCP)	Co-Directeur
Dr Virginie Lair	IRCP (ENSCP)	Encadrante
Julien Vulliet	CEA Le Ripault	Encadrant

Table des matières

Abréviations ……9
Nomenclature……10
Avant-propos……15
Chapitre 1 Etat de l'art……23
1.A Electrolyse de l'eau à haute température et à haute pression……25
1.A.1 Electrolyse de l'eau à haute température……25
a) Avantages de la haute température……25
b) Description d'une SOEC……26
1.A.2 Systèmes électrochimiques sous pression……29
a) SOFC haute pression……29
b) SOEC haute pression……32
c) PEMWE haute pression……35
1.A.3 Mécanismes de dégradation des matériaux de SOC……37
a) Evolution des propriétés mécaniques et électriques d'YSZ dans un électrolyseur……37
b) Dégradation du nickel et de l'électrode à hydrogène……41
c) Réactivités parasites de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ et dégradation de l'électrode à oxygène……42
1.B Modélisation d'un électrolyseur à haute température……45
1.B.1 Equations utilisées dans les modèles d'EHT……45
a) Modélisation de la réaction électrochimique……46
b) Modélisation des mécanismes de diffusion……51
c) Modélisation des phénomènes de convection……56
d) Modélisation du bilan énergétique……57
1.B.2 Différents modèles de cellules d'électrolyse……58
a) Modèle de N.P Brandon : modèle simple pour une étude centrée sur le bilan énergétique……59
b) Modèles de M. Ni : Plusieurs modèles et de nombreuses configurations……61
c) Modèle de X. Xue : utilisation de COMSOL multiphysics®……62
d) Modèle de J. Laurencin : une description détaillée des électrodes……64
e) Modèle de D. Grondin : modèle complet de la fluidique à la cinétique……65
1.B.3 Modèles électrochimiques des électrodes de type $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$: lien avec les diagrammes de Nyquist……69

a) Modèle ALS 71
b) Modèle de Jamnik et Maier 73
c) Caractéristiques et paramètres influençant les différentes contributions 75
d) Influence de la polarisation sur $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 77
Chapitre 2 Modélisation des demi-cellules d'EHT sous pression 81
2.1 Problématique et justification du modèle 83
2.2 Hypothèses 84
2.3 Description de la géométrie 85
a) Description d'une demi-cellule d'électrolyse 85
b) Description 2D axisymétrique 85
c) Description géométrique des trois domaines 87
2.4 Description des lois physiques utilisées 87
a) Electrolyte 88
b) Electrodes à oxygène et à hydrogène 89
c) Canal de gaz 97
d) Conditions initiales 99
2.5 Résolution du calcul 99
2.6 Validation du modèle 100
a) Electrode à oxygène 100
b) Electrode à hydrogène 101
Chapitre 3 Etude paramétrique du fonctionnement de l'électrode à hydrogène sous pression 103
3.1 Effet de la pression sur l'électrode à hydrogène 106
a) Intérêt de travailler à haute pression et forte densité de courant 107
b) Influence de la pression sur la circulation des gaz 112
3.2 Effets couplés de la pression et de la microstructure de la couche fonctionnelle de l'électrode 115
a) Porosité 116
b) Tortuosité des pores 118
c) Tortuosité de 8YSZ et du nickel 120
3.3 Effets couplés de la pression et de la microstructure de la couche support de l'électrode 120
a) Porosité 121
b) Tortuosité des pores 123

3.4 Effets couplés de la pression et de l'épaisseur de chaque élément 123
a) Electrolyte 123
b) Couche fonctionnelle 124
c) Couche support 125
3.5 Effets couplés de la pression et de la température 126
3.6 Conclusions de l'effet de la pression sur l'électrode à hydrogène 128
Chapitre 4 Etude paramétrique du fonctionnement de l'électrode à oxygène sous pression131
4.1 Effet de la pression sur le comportement de la demi-cellule 133
a) Performances de la cellule sous pression 134
b) Transport de l'oxygène en fonction de la pression 138
c) Evolution des surpressions dans l'électrode avec la pression 139
4.2 Effets couplés de la microstructure de l'électrode et de la pression 140
a) Porosité 141
b) Tortuosité des pores 143
c) Tortuosité de LSCF 144
4.3 Effets couplés de l'épaisseur de chaque couche et de la pression 145
a) Epaisseur de l'électrolyte 145
b) Epaisseur de l'électrode 145
4.4 Effets couplés des conditions opératoires et de la pression 148
a) Température 148
b) Composition du gaz d'entrée 149
4.5 Conclusions de l'effet de la pression sur l'électrode à oxygène 151
Chapitre 5 Mise en place d'un banc expérimental pour l'étude de l'électrode à oxygène sous pression 153
5.1 Description du montage 155
a) Autoclave et four 155
b) Support de la cellule 157
c) Risques et sécurités 158
d) Difficultés rencontrées 158
5.2 Fabrication des cellules symétriques 159
a) Configuration à trois électrodes 159
b) Couches de CGO 164
c) Electrodes en LSCF 164

d) Anneau de platine 164
5.3 Procédure pour l'étude des cellules symétriques 165
a) Montage 165
b) Tests électrochimiques 166
5.4 Techniques expérimentales pour l'étude des cellules symétriques 166
a) Mesure de courbes de polarisation et chronopotentiométrie 166
b) Spectroscopie d'impédance électrochimique 167
5.5 Mesures de conductivité de LSCF 169
a) Fabrication des pastilles 169
b) Mesure de la conductivité totale par mesure quatre pointes 169
c) Mesure de la conductivité ionique de LSCF avec électrode bloquante 171
Chapitre 6 Etude expérimentale de l'électrode à oxygène sous pression 173
6.1 Etude des courbes de polarisation sous pression 175
6.2 Effet de la pression sur la conductivité de LSCF 177
a) Effet de la pression sur la conductivité totale 178
b) Effet de la pression sur la conductivité ionique 180
6.3 Etude des diagrammes d'impédance à pression atmosphérique 181
a) Signature du montage à haute fréquence et partie inductive 182
b) Contribution R_s 184
c) Contributions Ge_{chem}, $R_{ti}//C_{ti}$ et $R_{gaz}//C_{gaz}$ 185
d) Validation du modèle 188
6.4 Etude des diagrammes d'impédance sous pression 189
a) Evolution de R_{tot}, R_p et R_s 190
b) Evolution de R_{chem}, R_{ti}, R_{gaz} 191
6.5 Discussion de l'effet de la pression sur la réaction électrochimique 192
6.6 Evolution possible du modèle grâce à cette étude 197
Conclusion générale : 201
Références : 207
Annexes 219
Annexe A : Description des cellules étudiées 221
Annexe B : Présentation d'un élément à phase constante (CPE) 222
Annexe C : Calcul de f_0 et de C d'un circuit R//CPE 224
Annexe D : Présentation d'un élément de Gerischer 225

Abréviations

ALS : modèle d'Adler, Lane et Steele

ANN : *Artificial Neural Network* - réseau neuronique artificiel

ANR : Agence Nationale de la Recherche

ASR : *Area Specific Resistance* - résistance spécifique surfacique

BFM : *Binary Friction Model*

CE : Contre Electrode

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives

CFD : *Computational Fluid Dynamic*

DGM : *Dusty Gas Model*

EHT : Electrolyse Haute Température

GDC ou CGO : Cérine dopée au gadolinium

IRCP : Institut de Recherche de Chimie ParisTech

LBM : *Lattice Boltzmann Model*

LSCF : $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$

LSM : $La_xSr_{1-x}MnO_{3-\delta}$

MEA : *Membrane Electrode Assembly*

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MIEC : *Mixed Ionic Electronic Conductivity*

OCV : *Open Circuit Voltage* – potentiel de circuit ouvert

PCEC : *Proton Conductor Electrolysis Cell* – cellule d'électrolyse à conducteur protonique

PCFC : *Proton Conductor Fuel Cell* – pile à combustible à conducteur protonique

PEMWE : *Proton Exchange Membrane Water Electrolyser* – Electrolyseur de l'eau à membrane en polymère

Ref. : Électrode de Référence

SDC : Cérine dopée au samarium

SMM : *Stefan Maxwell Model*

SOC : *Solid Oxide Cell* - cellule à oxyde solide

SOEC : *Solid Oxide Electrolysis Cell- cellule d'électrolyse à oxyde solide*

SOFC : *Solid Oxide Fuel Cell-pile à combustible à oxyde solide*

WE : *Working Electrode*- électrode de travail

TPB : *Triple Phase Boundary*- point triple

VHTR : *Very High Temperature Reacto*r – réacteur à très haute température

XRD : *X-Ray Diffraction*-diffraction des rayons X

YDC : Cérine dopée à l'yttrium

3YSZ ou 8 YSZ : zircone dopée avec 3 % ou 8 % d'yttrium

Nomenclature

A_{j0}	facteur pré exponentiel de j^0
C_p	capacité thermique
C_i	concentration de l'espèce i
c_v	concentration des lacunes
C_{chem}	capacité liée aux réactions chimiques dans l'électrode
C_{gaz}	capacité liée à la diffusion dans le gaz
C_{ti}	capacité liée au transfert ionique à l'interface électrode/électrolyte
d_p	diamètre des pores
d_g	diamètre des grains
D_{ij}	coefficient de diffusion moléculaire de la paire de composés i et j
$D_{i,K}$	coefficient de diffusion de Knudsen du composé i
D_{ij}^{eff}	coefficient de diffusion moléculaire effectif
$D_{i,K}^{eff}$	coefficient de diffusion de Knudsen effectif
D_v	coefficient de diffusion des lacunes
$E_{a,j0}$	énergie d'activation de j^0
E_{eq}^{i}	potentiel d'équilibre de la réaction i
E_{Nernst}	potentiel de Nernst
E^0	potentiel standard

F	constante de Faraday
h_{canal}	épaisseur du canal de gaz
$h_{electrode}$	épaisseur de l'électrode
$h_{electrolyte}$	épaisseur de l'électrolyte
$\Delta_r H$	enthalpie de la réaction
j	densité de courant global
j_i	densité de courant pour le porteur de charge i
j^0	densité de courant d'échange
k_i	constante cinétique de la réaction i
K_n	nombre de Knudsen
M_i	masse molaire du composé i
n	nombre d'électrons
N_i	débit molaire du compose i
P	pression totale
P^0	pression standard
P_i	pression partielle du composé i
P_c	pression critique
$P_{c,m}$	pression critique du mélange de gaz
$P_{c,i}$	pression critique du composé i
r, θ, z	coordonnées cylindriques
$r_{cellule}$	rayon de la cellule modélisée
r_O	densité de flux d'échange de l'oxygène électriquement neutre
R	constante des gaz parfaits
R_i	terme source du composé i
R_{chem}	résistance liée aux réactions chimiques dans l'électrode
R_{gaz}	résistance liée à la diffusion dans le gaz
R_{ti}	résistance liée au transfert ionique à l'interface électrode/électrolyte
S	Surface
ΔS	Entropie

T	température
T_r	température relative
T_c	température critique
$T_{c,m}$	température critique du mélange de gaz
$T_{c,i}$	température critique du composé i
t_{chem}	temps caractéristique lié à l'élément de Gerischer des réactions chimiques dans l'électrode
$\vec{u}$	vecteur vitesse du gaz
U_{cell}	tension de cellule
U_i^{rev}	tension réversible pour l'électrode i
v_i	vitesse de la réaction i
V_i	volume de Füller du composé i
y_i	fraction molaire du composé i dans la phase gaz
z	hauteur
Z	facteur de compressibilité critique
$Z_{c,m}$	facteur de compressibilité critique du mélange de gaz
$Z_{c,i}$	facteur de compressibilité critique du composé i
Z_{chem}	impédance liée aux réactions chimiques dans l'électrode
α	coefficient de transfert de la relation de Butler-Volmer
$\alpha_f \, et \, \alpha_r$	coefficient de transfert pour la réaction d'adsorption/désorption de l'oxygène
ε	porosité
η	viscosité
η^0	viscosité à pression atmosphérique
η_{act}	surtension d'activation
η_{conc}	surtension de concentration
η_{ohmic}	surtension ohmique
Θ_i	taux de recouvrement de l'espèce i adsorbée
λ	libre parcours moyen
λ_i	conductivité thermique du composé i

ν_i	coefficient stœchiométrique
ξ	polynôme de la méthode Jossi-Stiel-Thodos
ρ	masse volumique
ρ_c	masse volumique critique
ρ_r	masse volumique réduite
Γ	concentration surfacique des espèces adsorbées
σ_i	conductivité totale du composé i
σ_i^{eff}	conductivité effective du composé i
σ_{ion}	conductivité ionique
$\sigma_{élec}$	conductivité électronique
σ_{ij}	diamètre de collision des molécules i et j
φ_i	potentiel du porteur de charge i
Φ_i	la fraction du composé i dans le cermet
Ω_{ij}	intégrale adimensionnelle dépendant de la force intermoléculaire

Avant-propos

La demande énergétique mondiale grandit d'année en année, tirée par les grands pays émergents comme la Chine ou l'Inde. Cette tendance semble se confirmer pour les décennies à venir et l'Agence Internationale pour l'Energie (IEA) prévoit dans son rapport annuel 2013 [1] une augmentation de cette demande d'un tiers entre 2011 et 2035. Cette énergie est aujourd'hui fournie à 82 % par des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz). Cependant, ces ressources non renouvelables se raréfient et peuvent devenir difficilement exploitables pour des raisons techniques ou politiques. De plus, dans un souci croissant de développement durable et pour développer l'indépendance énergétique des pays qui ne possèdent pas de telles ressources naturelles, les énergies renouvelables prennent une part significative dans le mix énergétique mondial. Une partie de ces technologies, comme le photovoltaïque ou l'éolien, ont la particularité d'être intermittentes et ne permettent pas la production planifiée d'électricité. Pour pouvoir lisser cette production et avoir une alternative aux carburants fossiles, l'hydrogène s'inscrit comme un vecteur énergétique d'avenir. Il permet de stocker une grande quantité d'énergie (120 $MJ.kg^{-1}$) et de la reconvertir facilement sous forme électrique ou mécanique grâce à des convertisseurs traditionnels (moteur thermique, turbine) ou par le biais de piles à combustible.

Cependant, l'hydrogène gazeux n'existe pas à l'état naturel et il doit être produit à partir de molécules riches en hydrogène. La production actuelle d'hydrogène provient à plus de 95 % du vaporeformage ou du craquage d'hydrocarbures. Aujourd'hui, différentes technologies se développent pour produire de l'hydrogène propre en limitant les rejets de gaz à effet de serre. C'est le cas, par exemple, du biohydrogène fabriqué grâce à des algues ou des bactéries. La méthode développée dans ce document est l'électrolyse de l'eau qui permet de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir d'eau et d'énergie électrique et thermique. Cette méthode se décline en plusieurs technologies :

- l'électrolyseur alcalin (température ambiante) ;
- l'électrolyseur à membrane échangeuse de proton ($60<T<100$ °C) ;
- l'électrolyseur à haute température, EHT ($700<T<900$ °C).

Cette dernière technologie est la plus intéressante d'un point de vue thermodynamique et cinétique. A ces températures, une partie de l'énergie nécessaire à l'électrolyse de l'eau est remplacée par de l'énergie thermique qui peut être recyclée à partir d'autres procédés et est donc moins coûteuse que l'énergie électrique. De plus, cette technologie ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs à base de métaux rares (platine, iridium, ruthénium…) comme c'est le cas pour les technologies à basse température. Cependant, l'électrolyse de l'eau à haute température n'est pas encore arrivée à maturité technologique et des recherches sont toujours menées pour réduire son coût de fonctionnement et augmenter la durée de vie des cellules.

Le fonctionnement sous pression est une solution pour réduire les coûts. P. Millet [2] explique les avantages de la haute pression pour l'électrolyse. Dans ces conditions, le transport des gaz dans les électrodes jusqu'aux sites réactionnels est amélioré, ce qui permet d'accroître les performances de l'électrolyseur. De plus, le travail sous pression est favorable pour le système de production d'hydrogène dans lequel est intégré l'électrolyseur. L'hydrogène est majoritairement stocké sous pression (jusqu'à 700 bar) et il est plus facile et moins coûteux de compresser de l'eau que de l'hydrogène. Pour cela, il faut donc produire de l'hydrogène directement à haute pression (30 bar suffisent) pour éviter une première étape de compression.

L'intérêt de la pression pour l'EHT est récent. Il a pris, en France, la forme d'un projet sur la période 2011-2014 financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), le projet Aphrodite. Celui-ci est piloté par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) de Grenoble et a pour partenaires le CEA Le Ripault, l'IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris : UMR 8247 CNRS/Chimie ParisTech), ainsi que les industriels Garlock France, Hélion et Autoclave France.

La tâche de cette thèse dans ce projet est de comprendre le rôle de la pression sur les phénomènes électrochimiques dans l'électrolyseur. Pour mener cette étude, deux voies en parallèle sont analysées et présentées dans ce document : une étude expérimentale et une simulation numérique associée. Le modèle permet une étude paramétrique large et prospective

du travail sous pression, alors que la partie expérimentale permet d'étudier l'électrochimie des électrodes sous pression, domaine où il y a très peu de résultats dans la littérature. Ces deux voies sont complémentaires car l'étude expérimentale permet de valider et de compléter le modèle et celui-ci permet d'optimiser le développement expérimental de l'électrolyse sous pression. Pour des raisons techniques, seule l'électrode à oxygène a été testée expérimentalement à ce jour, dans le cadre de ce travail qui s'articule comme suit.

Le premier chapitre est un état de l'art général de la problématique. D'une part, il traite de l'électrolyse sous pression à basse et à haute température ainsi que des systèmes de piles à combustible tout solide (*solid oxide fuel cell* SOFC) sous pression, technologie inverse de l'EHT en ce qui concerne le fonctionnement mais identique du point de vue des constituants. D'autre part, il présente les différents modèles physiques et électrochimiques existants qui ont inspiré la création du modèle de cette étude.

Le deuxième chapitre décrit ce modèle, les lois physiques et électrochimiques utilisées ainsi que les différents paramètres pris en compte dans la simulation. Celui-ci est en fait constitué de deux modèles de demi-cellule, l'une du côté oxygène et l'autre du côté hydrogène, mais utilisant les mêmes lois physiques. Celles-ci sont adaptées pour le travail sous pression.

Les résultats de ces modèles sont décrits dans les chapitres 3 et 4, respectivement pour l'électrode à hydrogène et pour l'électrode à oxygène. Pour les deux demi-cellules, l'effet de la pression est étudié sur les performances, la répartition des paramètres électriques et la fluidique. Dans un deuxième temps, une étude paramétrique portant sur les microstructures de l'électrode, les épaisseurs des différentes couches de la cellule et des conditions opératoires permet de mettre en évidence des paramètres et des conditions favorables au travail des cellules sous pression.

Le chapitre 5 décrit le dispositif expérimental haute pression et haute température et ses limitations, les cellules étudiées ainsi que les différentes techniques (spectroscopie d'impédance

électrochimique, mesure de potentiels, mesure de conductivités électriques…) qui permettent cette étude expérimentale de l'électrode à oxygène dont les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre 6. Cette étude est effectuée sur des cellules à trois électrodes et grâce à un montage spécifique permettant d'atteindre 850 °C et 30 bar. L'effet de la pression est étudié grâce à la mesure de potentiels, la mise en œuvre de la spectroscopie d'impédance électrochimique et aussi via des mesures de conductivités électriques du matériau d'électrode. Ces différentes analyses permettent de relever les mécanismes affectés par la pression et les gains possibles. Ces résultats sont alors comparés à ceux de la simulation et permettent de conclure sur l'apport de la haute pression sur les performances de l'électrolyse de l'eau à haute température.

Chapitre 1 Etat de l'art

Ce travail de thèse prend place dans un contexte scientifique prometteur et compétitif. L'électrolyse de l'eau à haute température a déjà été étudiée dans les années 1980 mais connait un regain d'intérêt depuis le début des années 2000. Cette partie présentera les bases scientifiques et technologiques développées précédemment dans la littérature et qui ont servi de premier socle aux travaux présentés dans ce mémoire. La technologie des électrolyseurs à haute température et l'intérêt de travailler sous pression pour des systèmes électrochimiques seront déclinés dans une première partie. Une deuxième partie sera dédiée aux modèles existants d'électrolyseurs ainsi qu'à leurs bases théoriques.

1.A Electrolyse de l'eau à haute température et à haute pression

1.A.1 Electrolyse de l'eau à haute température

a) Avantages de la haute température

Pourquoi développer les électrolyseurs à haute température (EHT) pour produire de l'hydrogène ? L'eau peut se être électrolysée à basse température (<100°C) grâce à des électrolyseurs alcalins ou des systèmes à membrane polymère échangeuse d'ions (PEMWE : *polymer exchange membrane water electrolyser*). Ces technologies sont plus matures et produisent de l'hydrogène à partir d'eau et d'électricité. Cependant ces électrolyseurs nécessitent des catalyseurs à base de platine ou d'iridium, deux métaux à la fois chers et rares. La haute température permet d'activer les réactions électrochimiques et ainsi d'éviter l'utilisation de ces catalyseurs onéreux [1]. La Figure 1-1 montre l'évolution de l'énergie (ΔH) nécessaire apportée sous forme d'énergie électrique (ΔG) et de chaleur (Q) nécessaires à l'électrolyse de l'eau en fonction de la température. Ce graphique nous indique qu'en augmentant la température, l'énergie globale nécessaire à l'électrolyse n'évolue pratiquement pas, mais la part d'énergie qui peut être fournie sous forme de chaleur augmente (passant de 10% à 400 K à 30 % à 1200 K). Cette dernière est moins chère à produire, ce qui rend intéressante l'utilisation d'EHT. Les électrolyseurs fonctionnant à haute température utilisent des oxydes céramiques solides comme électrolyte (SOEC : *solid oxide electrolysis cell*), tout comme les SOFC (*solid oxide fuel cell*). Les cellules électrochimiques utilisées dans les SOEC et

SOFC sont similaires et font partie de la famille des SOCs (*solid oxide cells).* Ces cellules seront présentées dans le prochain paragraphe.

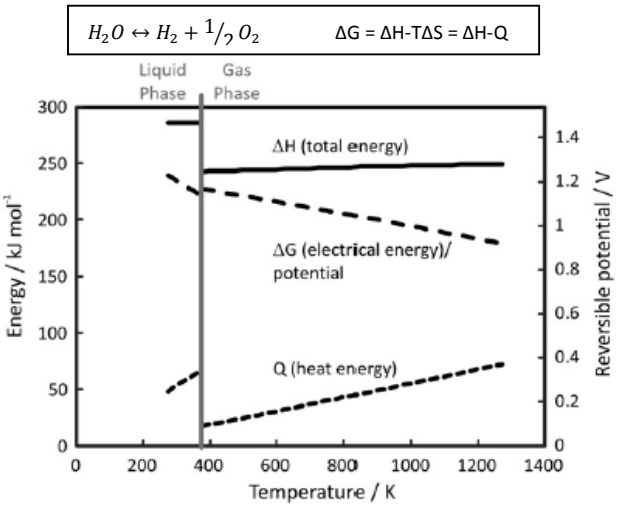


Figure 1-1 : Effet de la température sur les propriétés thermodynamiques du procédé d'électrolyse de l'eau [2]

L'électrolyseur doit être couplé à une source d'électricité. Avec une énergie intermittente (éolien, solaire, marémotrice …), l'électrolyseur permet de lisser la production d'électricité en stockant l'énergie non consommée sous forme H_2 pour la restituer lors des pics de consommation. Des cellules réversibles fonctionnant aussi bien en mode pile qu'en mode électrolyseur sont bien adaptées à cette utilisation. Le couplage énergie nucléaire/EHT semble présenter de nombreux avantages (coût de l'électricité, disponibilité de la vapeur d'eau…), en particulier avec un VHTR (*very high temperature reactor* : réacteur nucléaire fonctionnant à très haute température permettant de produire de la vapeur d'eau à 800 °C) [3] mais reste pour l'instant au stade expérimental. Le couplage géothermie-électrolyseur [4,5] peut être également intéressant si cette énergie est disponible (Islande, îles volcaniques, bassin parisien par exemple) en permettant notament d'apporter l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau liquide.

b) Description d'une SOEC

Une cellule d'EHT est un empilement céramique dont le fonctionnement est décrit dans la Figure 1-2. La couche centrale est un électrolyte dense, imperméable aux gaz, conducteur des ions O^{2-} et isolant électronique. Les principaux matériaux d'électrolyte actuellement utilisés sont des zircones (oxydes de zirconium ZrO_2) dopées, en particulier la zircone dopée à l'yttrium (YSZ).

Elle présente un maximum de conductivité ionique (de 0,1 à 0,2 $S.cm^{-1}$ à 900 °C) avec 8 mol% d'oxyde d'yttrium (8YSZ) [6]. La zircone dopée à 3% d'yttrium (3YSZ) est aussi utilisée, moins conductrice ionique (0,01 $S.cm^{-1}$ à 900 °C)[7], elle présente de meilleures propriétés mécaniques (la résistance de rupture en flexion est de 1000 MPa pour 3YSZ et seulement de 350 MPa pour 8YSZ par exemple) [8]. Il existe aussi la famille des cérines (CeO_2) dopées comme la cérine dopée au gadolinium (GDC ou CGO). Ce matériau présente une bonne conductivité ionique (0,1 $S.cm^{-1}$ à 900 °C) mais il devient conducteur électronique au-delà de 600 °C s'il est exposé à une atmosphère réductrice [9] ce qui limite son usage. Ces électrolytes sont utilisés pour les piles à température intermédiaire (500-700 °C). Néanmoins, les matériaux à base de cérine peuvent aussi jouer le rôle de couche barrière entre l'électrolyte et une électrode pour éviter toute réaction néfaste avec YSZ.

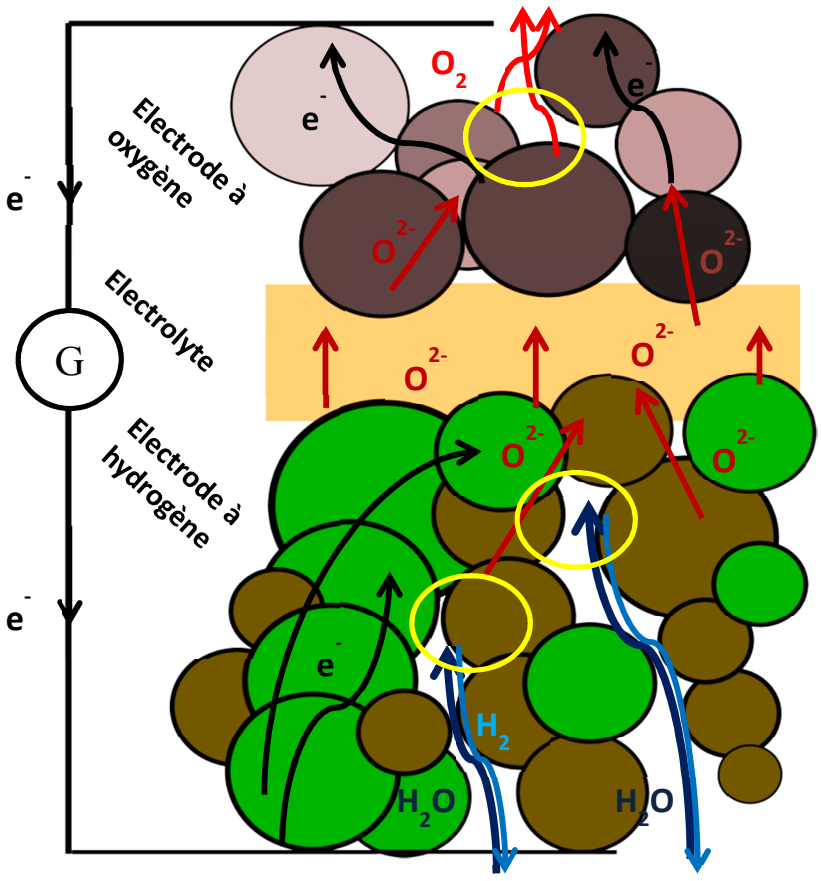


Figure 1-2 : Schéma de fonctionnement d'une SOEC

Les deux électrodes sont positionnées de part et d'autre de l'électrolyte. Ces électrodes doivent pouvoir conduire à la fois les ions oxyde O^{2-} et les électrons, et être suffisamment poreuses pour permettre la circulation des gaz. De plus, elles doivent être électrochimiquement actives pour permettre les réactions électrochimiques aux points triples (*triple phase boundary* ou TPB) où se rencontrent les gaz, les ions oxyde et les électrons (cf les cercles jaunes sur Figure 1-2).

Dans l'électrode à oxygène se déroule la réaction d'oxydation suivante :

$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^- \qquad \text{Eq. 1-1}$$

Les matériaux d'électrode à oxygène les plus communément utilisés sont les manganites de lanthane dopées au strontium LSM ($La_xSr_{1-x}MnO_3$) et les ferrocobaltites de lanthane dopées au strontium ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$). LSM est un bon conducteur électronique (200 $S.cm^{-1}$ à 1000 °C) mais présente une conductivité ionique très faible [10]**.** C'est pourquoi il est souvent utilisé dans une électrode composite associé à YSZ, celui-ci apportant la conductivité ionique et améliorant la compatibilité thermique à l'interface électrolyte/électrode. $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ est un conducteur mixte, ionique et électronique (MIEC : *mixed ionic electronic conductor*) et il peut être utilisé seul à priori. A titre d'exemple, $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ à 700 °C a une conductivité totale de 200 $S.cm^{-1}$ et une conductivité ionique de 0,01 $S.cm^{-1}$ [11,12]. Avec ce dernier matériau, le nombre des TPB est plus grand, car contrairement à LSM où la réaction est située à l'intersection de trois éléments (gaz/matériau conducteur ionique/matériau conducteur électronique), dans $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ celle-ci est délocalisée à la surface des grains du matériau d'électrode en contact avec le gaz.

Dans l'électrode à hydrogène la réaction électrochimique se produisant est la réduction de l'eau :

$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-} \qquad \text{Eq. 1-2}$$

Le nickel est le matériau le plus utilisé. Comme LSM, le nickel est un conducteur purement électronique. Il doit aussi être associé à un conducteur ionique, typiquement YSZ, et cette combinaison est alors Cermet Ni-YSZ.

Une demi-cellule correspond à l'empilement d'un électrolyte et d'une seule électrode. Une cellule élémentaire associe l'électrolyte aux deux électrodes. Les cellules, pour produire des quantités importantes d'hydrogène dans le cas d'électrolyseur ou d'électricité dans le cas d'une pile à combustible, sont mises en série ou en parallèle dans des empilements qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de cellules. Les cellules sont séparées par des interconnecteurs qui permettent de récupérer le courant et d'isoler les compartiments à gaz de chaque cellule. Ces empilements sont communément appelés *stack*. Un élément de *stack,* composé d'une cellule et de deux interconnecteurs, est appelé un SRU (*single repeat unit).*

1.A.2 Systèmes électrochimiques sous pression

a) SOFC haute pression

Les systèmes SOFC à haute pression ont été étudiés avant les électrolyseurs. Plusieurs groupes s'y sont intéressés [13–24]. Ces travaux sont utiles pour initier cette étude en mode électrolyseur sous pression notamment afin de connaître l'évolution des propriétés intrinsèques des matériaux.

Le travail sous pression des SOFC peut avoir différents avantages. Ceux-ci ont déjà fait l'objet de simulations numériques ainsi que de quelques essais expérimentaux. S.C. Singhal [14] décrit les avantages de la haute pression. Elle augmente le potentiel de Nernst, soit l'énergie électrique maximale produite par la formation de la molécule d'eau dans une pile à combustible. La pression diminue la surtension de la cathode et donc augmente ainsi la puissance et le rendement des cellules. La réaction globale d'une SOFC est :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

Eq. 1-3

Le potentiel de Nernst est donné par l'équation suivante:

$$E_{Nenrst} = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{y_{H_2} y_{O_2}^{0.5}}{y_{H_2O}}\right) + \frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \qquad \text{Eq. 1-4}$$

Avec E^0 le potentiel standard, R la constante des gaz parfaits, T la température, F la constante de Faraday, y_i la fraction molaire du gaz i, P la pression totale et P^0 la pression standard.

Ce potentiel correspond expérimentalement au potentiel à circuit ouvert (OCV : *open circuit voltage*). Lorsqu'un courant circule, des surtensions vont réduire ce potentiel. Ces surtensions peuvent être dues à la résistivité des matériaux (surtension ohmique), à la cinétique de la réaction électrochimique (surtension d'activation), ou au défaut d'approvisionnement d'un des réactifs (surtensions de concentration).

M. Henke [13] étudie les apports théoriques de la pression. La Figure 1-3 présente les courbes de polarisation en fonction de la pression et de différents gaz. Elles montrent les gains apportés, en particulier lorsque l'on passe de 1 à 5 bar, où 200 mV peuvent être gagnés pour une même densité de courant. En effet le potentiel de Nernst (Eq. 1-4) pour la réaction globale d'une SOFC (Eq. 1-3), dépend directement de la pression. Si celle-ci augmente, le potentiel E va augmenter de même que les performances de la cellule. Cet avantage thermodynamique est toujours vrai avec un autre combustible que de l'hydrogène pur, comme les hydrocarbures (Figure 1-3).

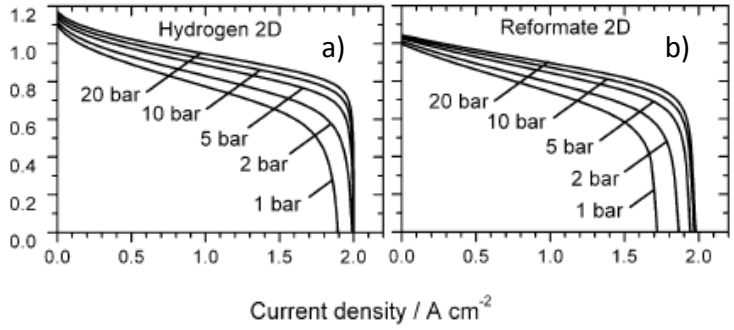


Figure 1-3 : Simulations numériques des courbes de polarisation à différentes pressions pour deux compositions de gaz combustible : a) hydrogène (97% H_2, 3% H_2O) b) gaz reformé (65% H_2, 14% CO_2, 13% H_2O, 5% CO, 3% CH_4) [13]

La modélisation permet aussi de prédire l'influence de la pression sur les surtensions. La pression n'a aucune influence sur les surtensions ohmiques, les conductivités des matériaux ne dépendant que de la température. En revanche, les surtensions d'activation dues aux réactions électrochimiques et celles de concentration liées à la concentration des composés sont, aussi bien du côté cathodique qu'anodique, réduites grâce à la pression. Ceci a un effet direct sur la résistance spécifique (ASR : *area specific resistance*) des cellules, qui tend ainsi à diminuer. Sur l'exemple de la Figure 1-4, les surtensions peuvent être réduites de 300 mV avec seulement 6 bar de pression. Les gains obtenus expérimentalement par la même équipe [16] peuvent atteindre jusqu'à 40 % à 3 bar par rapport aux performances de la cellule à pression atmosphérique. Ces gains sont aussi importants (avec une puissance maximale augmentant de 0.68 $W.cm^{-2}$ à P_{atm} à 1.48 $W.cm^{-2}$ à 7 bar) dans le cas d'une SOFC développée par S. Hashimoto [17].

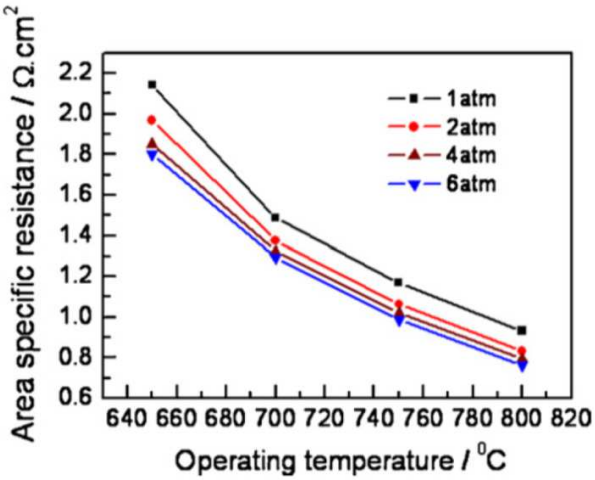


Figure 1-4 : Dépendance de l'ASR à la pression d'une cellule tubulaire anode support (Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ) à [19]

La pression peut aussi avoir un effet bénéfique sur les reformeurs couplés aux systèmes SOFC. Des calculs théoriques et des simulations ont été entrepris par K.P. Recknagle [20] et montrent que la pression augmente significativement le taux de conversion des reformeurs. Des tests à 7 bar [21] et à 30 bar sur des reformeurs utilisant du palladium [22] corroborent les calculs. De plus, une pression élevée a aussi été étudiée sur des systèmes couplant une SOFC et une turbine à gaz [23,24]. Ces tests montrent que l'efficacité des systèmes est plus élevée avec seulement quelques bars de pression (3,5 bar).

Finalement, la pression est très avantageuse sur une SOFC. Elle permet d'augmenter les performances en étant favorable thermodynamiquement et cinétiquement. Cet effet est aussi vrai sur les reformeurs, permettant d'envisager une SOFC performante fonctionnant avec des hydrocarbures sous pression. En revanche, la pression peut entrainer une dégradation des électrodes et donc un vieillissement prématuré de la cellule. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre performances et endurance. Ces mêmes problématiques vont se rencontrer avec les électrolyseurs, sujets des paragraphes suivants.

b) SOEC haute pression

Il existe peu d'études sur les électrolyseurs sous pression, et encore moins à haute température. D'un point de vue thermodynamique, le potentiel de Nernst (Eq. 1-4), est toujours identique selon le mode de fonctionnement pile ou électrolyseur de la cellule. Il augmente avec la pression ce qui ne favorise pas la réaction d'électrolyse, alors plus consommatrice en énergie. Mais d'autres effets bénéfiques amenés par ces conditions spécifiques vont être présentés dans les prochains paragraphes aussi bien sur les électrolyseurs à basse température (PEMWE) qu'à haute température (SOEC).

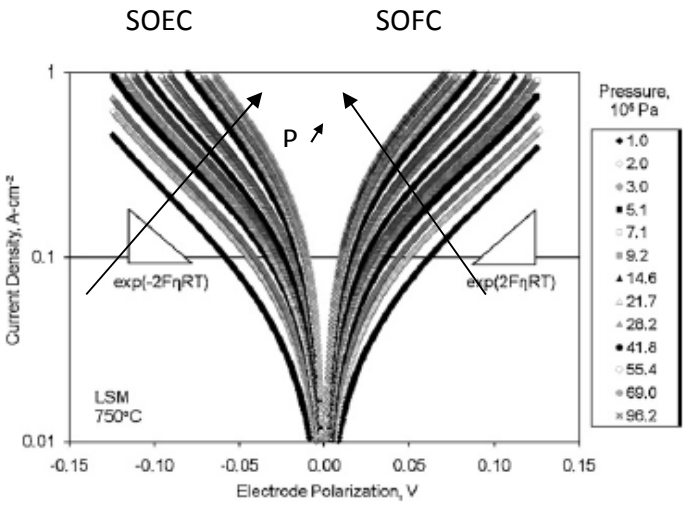


Figure 1-5 : Densité de courant en fonction de la polarisation pour une électrode LSM-20 sur un électrolyte YSZ à la pression d'oxygène indiquée à 750°C [25]

L'EHT sous pression a été peu étudiée jusqu'à présent. Uniquement des systèmes avec l'utilisation de LSM, soit en cellule complète [26,27], soit en demi-cellule [25], sont reportés dans la littérature. Ces études ont été effectuées jusqu'à 10 bar sous polarisation et à l'OCV. La Figure 1-5 présente les courbes de polarisation en mode SOFC et SOEC d'une demi-cellule sous différentes pressions. La pression permet de réduire de 150 mV les surtensions à 1 A/cm² aussi bien en SOFC (comme il a été montré précédemment) qu'en fonctionnement SOEC. La Figure 1-6 présente les diagrammes d'impédance de cette demi-cellule à l'OCV pour différentes pressions. Elle montre que la résistance de polarisation diminue de près de 0,8 Ω.cm² en augmentant la pression de 1 à 10 bar. Ce gain semble très important avec seulement 2 bar de pression. Les pentes des courbes de polarisation et la résistance série des diagrammes d'impédance restent identiques quelle que soit la pression. Les conductivités des matériaux sont donc indépendantes de la pression. Sur les diagrammes de Bode, les fréquences des différentes contributions se décalent vers les fréquences plus grandes. Cela indique que la pression ne va pas avoir uniquement un effet sur les surtensions de concentration, ce qui n'aurait alors amélioré les performances de la cellule qu'à haute densité de courant. La pression a donc aussi un effet positif sur les surtensions d'activation. Ces observations ont aussi été faites avec des électrodes composites LSM/YSZ et LSM/YDC (cérine dopée à l'yttrium). Il faut donc maintenant comprendre quel(s) mécanisme(s) élémentaire(s) est(sont) amélioré(s) par la pression.

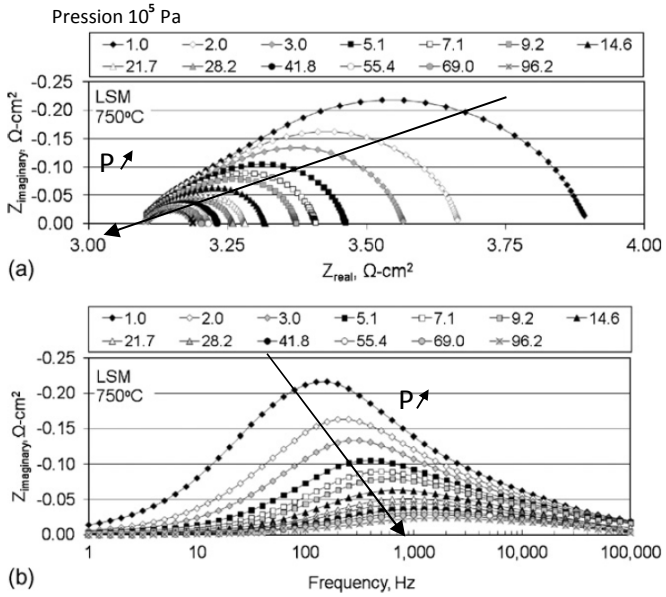


Figure 1-6 : Diagrammes d'impédance pour une électrode LSM-20 sur un électrolyte à 750 °C à i=0 et avec différentes pressions d'oxygène. (a) Diagramme de Nyquist, (b) diagramme de Bode [25]

A ce jour, la seule étude effectuée sur un système complet d'EHT sous pression a été réalisée par S.H. Jensen [27] avec une cellule LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ jusqu'à 10 bar. Les résultats de cette étude sur l'OCV et l'ASR sont repris dans le Tableau 1-1. D'un point de vue thermodynamique, le potentiel à l'abandon augmente avec la pression en suivant la loi de Nernst. Cependant l'ASR de la cellule diminue significativement (de 0,15 Ω.cm²) et les performances de la cellule augmentent (de 50 %) lorsque l'on augmente la pression de 1 à 10 bar. Ces résultats restent vrais avec différentes compositions de gaz à l'électrode à hydrogène. Les courbes de polarisation de cette cellule en mode électrolyseur sont visibles sur la partie i<0 de la Figure 1-7, le reste étant en fonctionnement SOFC. On remarque que si les gains sont vraiment marqués en mode SOFC avec la pression ils sont peu visibles sur cette figure en mode électrolyseur. Ces courbes de polarisation ont été effectuées pour des courants relativement faibles : les surtensions de concentration, où la pression a un effet attendu en aidant l'apport de l'eau, ne sont pas visibles. Cette première étude a tout de même montré les gains sur l'ASR et la faisabilité technique. Rappelons que l'intérêt principal de l'électrolyse sous pression porte sur le fait que le gaz produit est déjà sous pression.

Tableau 1-1 : OCV et ASR d'une SOEC mesurés à l'OCV à 750°C à différentes pressions [27]

Pression (bar)	50 % H_2 + 50 % H_2O			80 % H_2 + 20 % H_2O				
	OCV (V)		ASR ($\Omega.cm^2$)	OCV (V)		ASR ($\Omega.cm^2$)		P_{max} ($W.cm^{-2}$)
	Théorique	Mesuré	i-V	Théorique	Mesuré	i-V	impédance	i-V
0.4	0.972	0.961	0.59	1.033	1.021	0.62	0.64	0.62
1	0.992	0.969	0.52	1.053	1.037	0.55	0.56	0.71
3	1.016	0.996	0.47	1.077	1.062	0.49	0.53	0.88
10	1.043	1.011	0.42	1.104	1.084	0.40		0.95

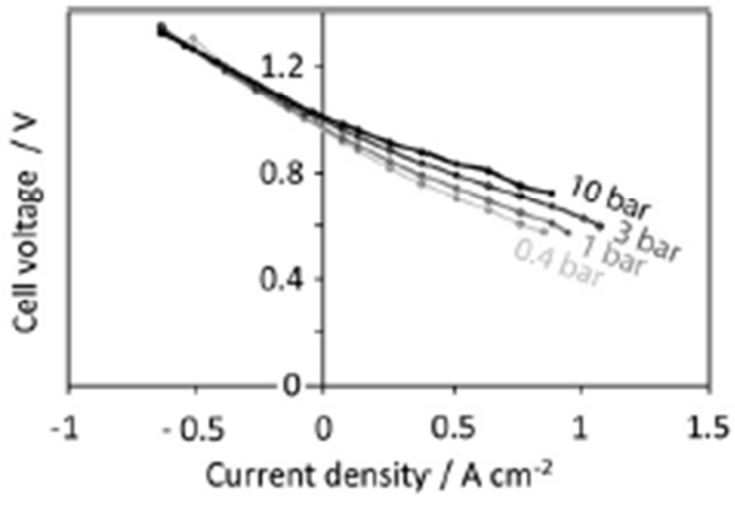


Figure 1-7: Courbes I-V mesurées sur une cellule planaire de 16 cm^2 obtenues avec un mélange 50% H_2+ 50% H_2O (24 $L.h^{-1}$) alimentant une électrode Ni/YSZ et 50 $L.h^{-1}$ d'O_2 alimentant une électrode LSM/YSZ [27]

c) PEMWE haute pression

Avec les mêmes perspectives industrielles que les SOEC, les électrolyseurs à basse température PEMWE ont été étudiés sous pression. Des premières études ont été faites dans les années 90 [28,29] puis un projet européen (GenHyPEM) a été mis en place plus récemment [1,26,30–37]. Les effets thermodynamiques, cinétiques et sécuritaires de la pression ont été étudiés.

La Figure 1-8 présente l'OCV d'une cellule PEM en fonction de la pression et de la température. La pression est tout aussi défavorable thermodynamiquement à l'électrolyse étant donné que le potentiel de Nernst augmente avec la pression (de 1,18 à 1,22 V entre 1 et 10 bar). Cet effet est d'autant plus défavorable que l'énergie électrique représente 90% de l'énergie apportée à la dissociation de la molécule d'eau à 100 °C.

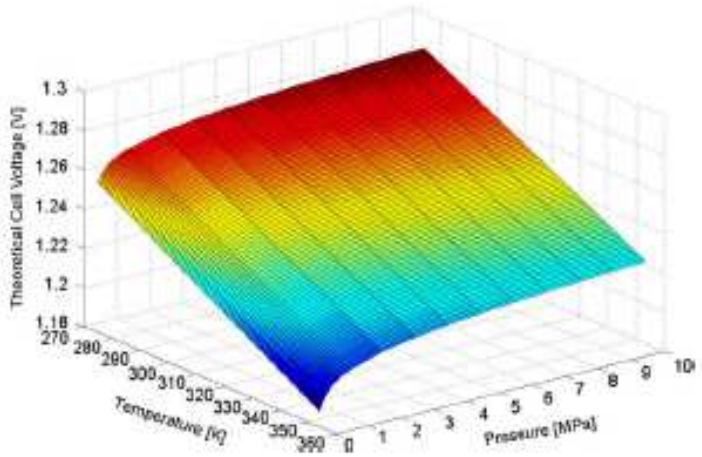


Figure 1-8 : Potentiel de circuit ouvert d'une PEM WE en fonction de la température et de la pression [33]

De plus, la somme des surtensions augmente avec la pression [30,32,33]. Les courbes de polarisation de la Figure 1-9 montrent que les surtensions augmentent de 100 à 200 mV en passant de 7 à 70 bar de pression. La pression a un effet négatif sur la diffusion des protons dans la membrane dont le coefficient de diffusion diminue à 55 °C, passant de 1,5 10^{-9} m²/s à 20 bar à 1,3 10^{-9} m²/s à 70 bar. Il semblerait que la pression ne présente pas d'intérêt pour des densités de courant inférieures à 0,6 A.cm^{-2}. Au-dessus de cette valeur de densité de courant,

les taux de conversion de vapeur d'eau en hydrogène sont assez importants pour que l'eau ait des difficultés à atteindre les sites réactionnels ce qui augmente les surtensions de concentration. La pression aide alors l'apport en eau aux sites réactionnels et fait donc baisser ces surtensions de concentration.

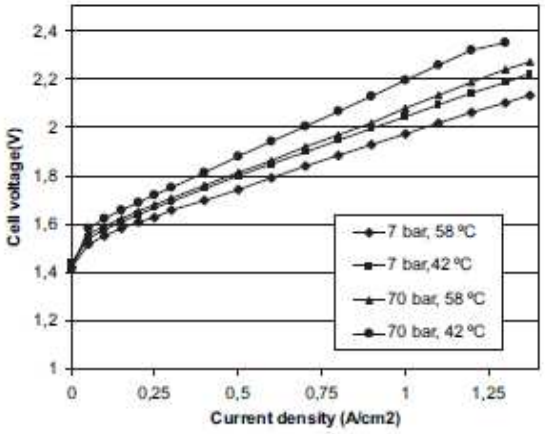


Figure 1-9 : Courbes de polarisation à différentes températures et pressions [30]

Enfin, dans ce projet, un électrolyseur sous pression a été fabriqué ce qui montre la faisabilité de l'électrolyse sous pression avec des architectures adaptées. Ce montage est plus simple à mettre en place qu'à haute température. Les matériaux sont sollicités à température moins élevées et ne sont pas sujets au fluage. Mais l'étude n'a pas conclu sur la pertinence de la pression pour l'électrolyse basse température à cause de la faiblesse des membranes vis-à-vis de la pression et de la faiblesse des gains.

Aujourd'hui, des électrolyseurs PEM sous pression sont utilisés à une échelle industrielle pour fabriquer de l'hydrogène sous pression. C'est le cas, par exemple des électrolyseurs du projet Myrte (couplage photovoltaïque, électrolyseur et pile à combustible par le CEA, Areva ER et l'Université de Corse) [38].

1.A.3 Mécanismes de dégradation des matériaux de SOC

a) Evolution des propriétés mécaniques et électriques d'YSZ dans un électrolyseur

Vieillissement mécanique d'YSZ :

Le vieillissement mécanique de l'électrolyte peut rendre une cellule inutilisable. En effet, une des propriétés d'un électrolyte est d'être imperméable au gaz. S'il y a rupture mécanique de celui-ci, les gaz peuvent traverser et réagir entre eux. Dans le cas d'un électrolyseur, l'hydrogène et l'oxygène produits vont réagir pour reformer de l'eau ce qui nuit aux surtensions de l'électrolyseur et peut générer des échauffements localisés néfastes.

Il est intéressant de connaître l'évolution des propriétés mécaniques d'YSZ avec la température pour connaître son comportement mécanique à la température de travail de l'électrolyseur et lors des montées et des descentes en température. La Figure 1-10 présente le coefficient de Poisson (μ), le module de cisaillement (G), le module d'Young (E) et la friction interne en fonction de la température et de l'atmosphère [39]. Le coefficient de Poisson est le rapport de la contraction transversale sur l'allongement axial, il définit donc la déformation lors d'un allongement. Le module de cisaillement est le rapport de la contrainte de cisaillement sur le déplacement latéral, il définit donc la déformation lors d'une contrainte de cisaillement. Enfin le module d'Young est le rapport de la contrainte à l'allongement avant la rupture du matériau.

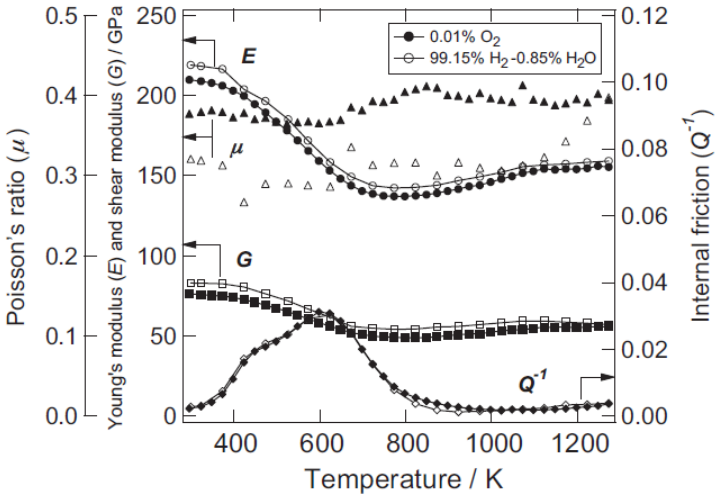


Figure 1-10 : Module d'Young (○), module de cisaillement (□), coefficient de Poisson (Δ) et friction interne (◊) de $Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{1,93}$ dans une atmosphère oxydante avec 0,01 % de O_2 (symboles fermés) et une atmosphère réductrice de 99,15% d'H_2-0,85% H_2O (symbole ouvert) [39]

Un électrolyte est au contact de deux atmosphères : oxydante du côté oxygène et réductrice du côté hydrogène. G, E et surtout μ sont sensibles à l'atmosphère avec laquelle ils sont en contact. Ainsi, dans une cellule sous deux atmosphères, il y a aura un gradient pour ces paramètres (avec une différence de 30 % pour μ entre le côté hydrogène et le côté oxygène). Cela veut dire que lors d'une contrainte d'allongement ou de cisaillement, l'électrolyte ne se déformera pas de façon uniforme d'un côté ou de l'autre, ce qui augmente le risque de rupture. De plus G et E diminuent avec la température, rendant YSZ moins rigide. Finalement YSZ devient plus fragile dans les conditions de l'électrolyse (800 °C, deux atmosphères). Il faut donc limiter les contraintes et, en particulier, les contraintes de cisaillement lors de son utilisation à haute température.

D'autres contraintes peuvent amener des ruptures mécaniques. Par exemple le vieillissement d'une cellule sur 9000 h en mode électrolyseur a permis d'identifier des fissures dans l'électrolyte et des baisses de performances [40]. Ces fissures proviennent de chocs thermiques apparus lors du test. De plus, sur une cellule ayant fonctionné sous potentiel élevé (>1,8 V), des fissures sont apparues dans l'électrolyte en plus de la délamination de l'électrode. Ces fissures sont visibles sur la Figure 1-11 [41], et proviennent de l'électro-réduction d'YSZ à l'interface électrolyte/électrode à oxygène.

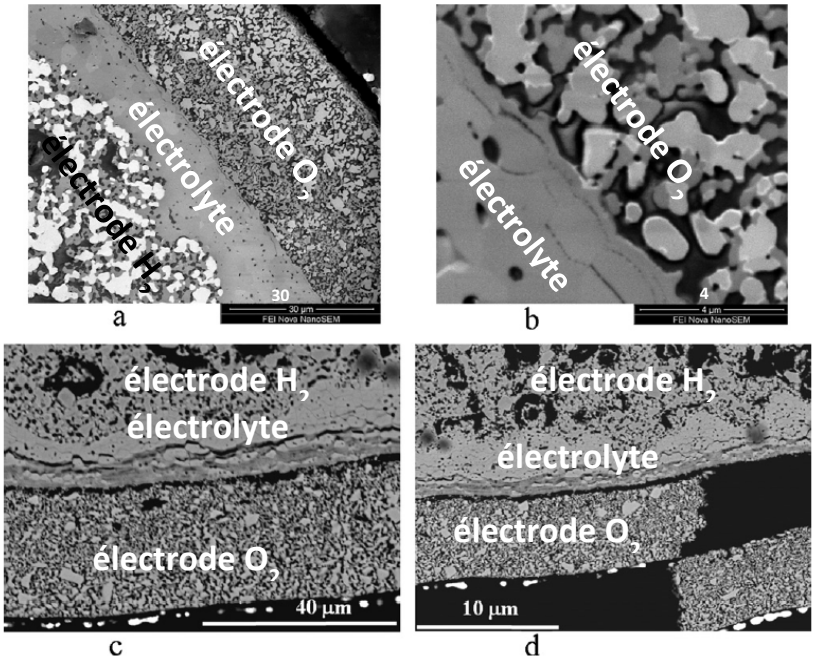


Figure 1-11 : Images MEB de différents stades de dégradation d'une même cellule LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ (a) vue générale de la cellule (b) origine de la dégradation au joint de grain de YSZ (c) fissure de l'électrolyte YSZ (d) délamination de l'électrode LSM-YSZ [41]

Changement de conductivité électrique de YSZ entre la phase quadratique et cubique :

La zircone présente une phase quadratique dans les conditions de pression et de température de travail classique d'un électrolyseur (T=800 °C, P=1bar). Avec l'ajout d'yttrium, une phase cubique apparait à partir de 3% d'yttrium et devient l'unique phase avec 8 % d'yttrium. Cette phase conduit dix fois mieux que la phase quadratique ce qui explique la différence de conductivité entre la 3 YSZ et la 8 YSZ. En revanche, s'il y a plus de 8 % d'yttrium, la conductivité va diminuer car la phase cubique est toujours la seule phase présente mais l'yttrium supplémentaire va limiter la mobilité des lacunes [42]. La Figure 1-12 présente le vieillissement de 8YSZ et de 10YSZ [43]. 8YSZ présente donc une meilleure conductivité initiale mais elle vieillit plus vite que 10YSZ (au bout de 1000 h, la conductivité de 8YSZ diminue de 28 % quand celle de 10YSZ diminue de 5,7 % seulement). Cette dégradation de 8YSZ peut s'expliquer par la formation de nanocristaux d'YSZ quadratiques [42–45]. La phase cubique de 10YSZ est donc plus

stable. Une autre hypothèse pour expliquer la baisse de conductivité dans 8YSZ est la création de tripoles entre l'yttrium et les lacunes qui vont bloquer la mobilité de celle-ci [46].

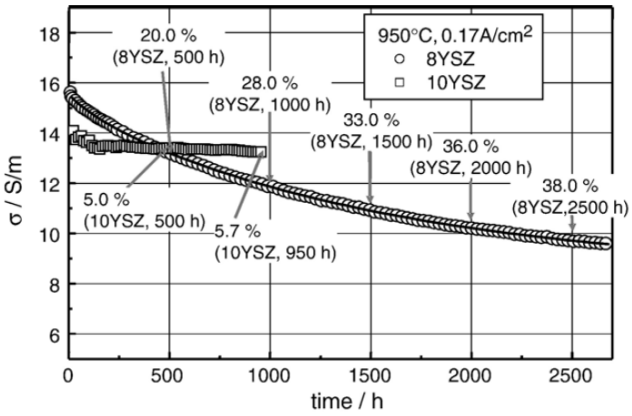


Figure 1-12 : Conductivité électrique σ de 8YSZ et 10YSZ en fonction du temps à 950°C [43]

Effet de la pression sur la zircone dopée :

Pour changer la structure cristallographique de la zircone pure, il faut pressuriser entre 100 et 150 bar [47][48]. En ce qui concerne YSZ, il y a peu d'études sur l'effet de la pression. La Figure 1-13 présente une des rares études sur l'effet de la pression sur le vieillissement de 8 YSZ [49]. Ces pressions sont relativement faibles (3 bar maximum). Les différences initiales de conductivité sont dues à la présence de fissures avec la pression. Cependant, après 300 h, le vieillissement est identique quelle que soit la pression. Avec une surpression faible, la conductivité ne semble donc pas diminuer et la structure d'YSZ ne semble pas évoluer.

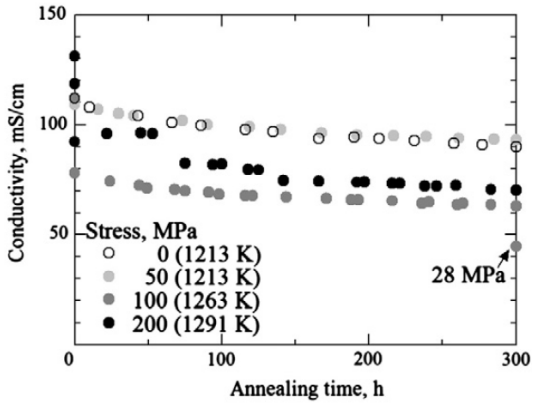


Figure 1-13 : Changement de conductivité électrique de 8YSZ pendant un vieillissement sous pression [49]

b) Dégradation du nickel et de l'électrode à hydrogène

La principale dégradation observée sur une SOEC est la réoxydation du nickel [50]. Le nickel est le catalyseur présent dans les électrodes à hydrogène. Pour être fonctionnel, il se trouve sous sa forme métallique ce qui est possible grâce à l'atmosphère réductrice de ce compartiment cathodique. Cependant le nickel peut se réoxyder pour différentes raisons : P_{H_2} devient trop faible (arrêt de la production de H_2 en mode électrolyseur, arrêt de l'approvisionnement en H_2…), P_{H_2O} devient trop élevée (forte production de H_2O en mode pile, débit trop important en entrée…) ou enfin à cause d'une fuite d'oxygène côté hydrogène (mauvaise étanchéité, fissure dans l'électrolyte…). Une fois oxydé, le nickel perd en conductivité électronique, et en activité catalytique, et il subit une augmentation de volume qui peut atteindre dans un cermet près de 10 % [51]. Ceci peut engendrer la formation de fissures dans l'électrode dégradant de manière irréversible la cellule.

Le nickel peut aussi s'agglomérer afin de minimiser son énergie de surface. Ce phénomène est accéléré avec la température et la pression partielle de vapeur d'eau P_{H_2O} [52]. Cette coalescence des grains de nickel conduit à une réduction des chemins percolants de la conduction électronique dans l'électrode. Ceci se manifeste donc par une augmentation de la résistance ohmique de l'électrode [53].

Enfin les impuretés peuvent diminuer l'activité catalytique du nickel et donc augmenter la résistance de polarisation de l'électrode. Une ségrégation de ces impuretés a souvent lieu au niveau de l'interface Ni/YSZ. Ces impuretés peuvent provenir directement des poudres utilisées pour fabriquer l'électrode [54], des verres d'étanchéité [55] ou directement des gaz qui peuvent contenir des composés tels que H_2S, qui empoisonnent l'électrode [56]. Il faut donc utiliser les matériaux les plus purs possibles pour fabriquer les cellules et éviter toute contamination extérieure lors de l'utilisation de celles-ci.

c) Réactivités parasites de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ et dégradation de l'électrode à oxygène

Evolution physico-chimique du matériau :

Un gradient de potentiel chimique d'oxygène est présent dans une électrode à oxygène lorsque celle-ci produit ou consomme de l'oxygène. Avec ce gradient, les différentes espèces migrent selon leur nature, leur charge et leur position dans la perovskite : la concentration de Sr augmente à l'interface électrode/électrolyte contrairement à la concentration de Co et La qui diminue [57]. La Figure 1-14 illustre ce phénomène de ségrégation à l'interface électrolyte/électrode à oxygène dans une cellule SOFC après fonctionnement en mode pile (Ni-YSZ/8YSZ/SDC/$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$) [58]. L'interface électrode/électrolyte est enrichie en Sr et appauvrie en Co. Cela a plusieurs conséquences sur les propriétés mécaniques et catalytiques de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. Le coefficient d'expansion thermique ne va plus être homogène dans l'électrode, créant des tensions mécaniques qui la fragilisent [59]. Ceci entraine aussi un changement des paramètres de maille lié à ce phénomène de ségrégation est observé [58]. De plus, le strontium ainsi isolé peut former une couche résistive de SrO à l'interface électrode/électrolyte [57]. S'il y a une couche d'interface, le strontium peut aussi diffuser dans cette couche, diminuant ainsi sa conductivité [58]**.** En traversant cette couche il peut finalement atteindre YSZ.

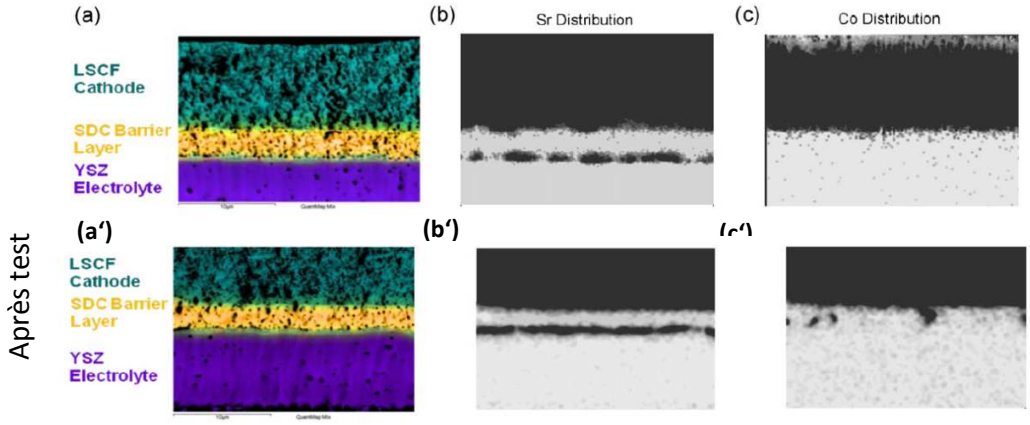


Figure 1-14 : Champ d'émission MEB d'une cellule non testée (a) et après test (a') avec la cartographie EDS de Sr (b) et (b') et Co (c) et (c') avant et après test [58]. Les zones sombres sont les zones riches en élément

Lorsqu'YSZ et $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ sont en contact à la température de fonctionnement de l'électrolyseur, deux composés isolants électriquement de formule $SrZrO_3$ et $La_2Zr_2O_7$ se forment. Cette couche est d'autant plus présente si le rapport strontium sur cobalt est supérieur à 0,4 [60]. C'est pourquoi une couche d'interface de cérine dopée est insérée entre les deux matériaux comme barrière de diffusion. Généralement, le strontium peut quand même diffuser à travers cette couche, en particulier lors de l'étape de frittage lorsque la température est trop importante [61] (Figure 1-14b) . La figure de diffraction de la Figure 1-15 permet de se rendre compte de la création de cette couche isolante de $SrZrO_3$ à 750 °C sans courant [62]. Un pic de diffraction propre au composé $SrZrO_3$ commence à apparaître à partir de 120 h.

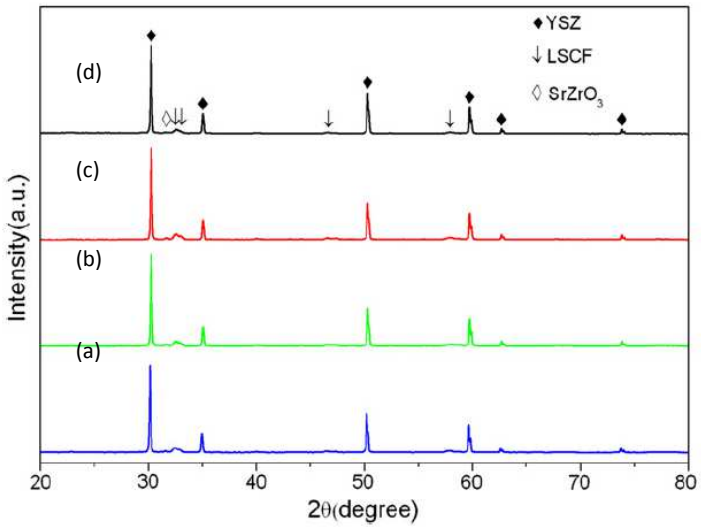


Figure 1-15 : Diffractogramme d'une cathode $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ /YSZ (a) avant test puis testée à 750°C pendant (b) 24h (c) 48h et (d) 120h [62]

Effets de l'environnement gazeux sur $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$:

L'environnement gazeux peut être une source de dégradation des électrodes en $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. Par exemple, en présence d'un gaz humide, la ségrégation de Sr est décuplée [63,64]. De manière générale $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ est sensible aux acides, qui sont à cette température en phase gazeuse (HCl, SO_2, $CrO_2(OH)_2$...). Ils peuvent provenir directement des gaz, des résidus de lavages sur tous les éléments de l'électrolyseur ou directement de ces éléments (comme le chrome) [61].

Le chrome présent dans les alliages Fe-Cr des interconnecteurs est aussi une source d'empoisonnement. Il peut se volatiliser sous forme de CrO_3 et en plus de former un acide, il peut se redéposer sur $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ et occuper des sites réactifs [65].

Délamination de l'électrode :

La dégradation mécanique la plus fréquemment observée sur les électrodes à oxygène en EHT est la délamination. Celle-ci correspond au décollement de l'électrode et peut être liée à des surpressions trop élevées à l'interface voire dans l'électrode. En effet lorsque la production de O_2 est trop importante, celui-ci ne s'évacue pas assez vite de l'électrode poreuse et les surpressions peuvent être suffisamment élevées pour décoller l'électrode, soit à l'interface électrode/couche barrière, soit à l'interface électrolyte/couche barrière, comme on peut le voir sur la Figure 1-16 [66]. Lorsque le contact est rompu entre l'électrode et l'électrolyte, les performances de la cellule chutent drastiquement et de façon irréversible. Ce phénomène a été d'autant plus observé avec LSM dont les sites réactionnels (et donc la production d'oxygène) sont concentrés à l'interface électrode/électrolyte, ce qui augmente plus localement les surpressions.

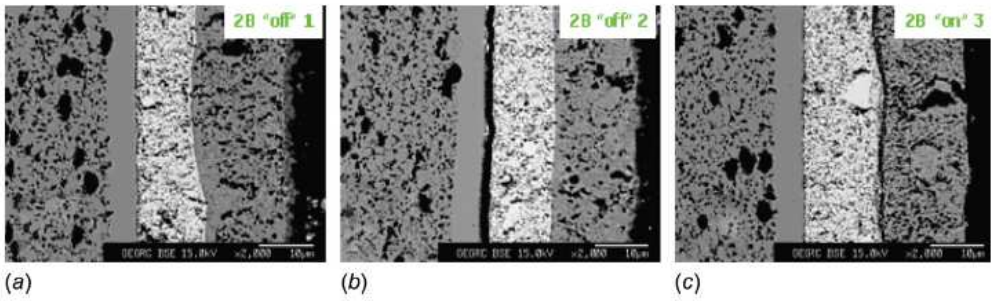


Figure 1-16 : Microstructure d'une cellule d'électrolyse avec de gauche à droite l'électrode à hydrogène/électrolyte/couche barrière/électrode à oxygène : a) électrode avant test b) avec délamination au niveau de l'interface électrolyte/couche barrière et c) avec délamination à l'interface couche barrière/électrode à oxygène

1.B Modélisation d'un électrolyseur à haute température

1.B.1 Equations utilisées dans les modèles d'EHT

Les modèles d'EHT décrivent différents phénomènes physiques et chimiques : les réactions électrochimiques, les phénomènes électriques, la circulation des gaz, la diffusion des composés dans les gaz et la balance énergétique. Pour décrire ces phénomènes, différentes équations sont utilisées. L'utilisation d'une équation par rapport à une autre se fait notamment en fonction de la complexité du modèle retenu. Plus le modèle est complexe, plus il va décrire précisément la réalité physique et se rapprocher des comportements observés expérimentalement, mais plus il coûtera en temps et en capacité de calcul. Ce document présente les équations utilisées dans les modèles d'EHT existant aujourd'hui et les avantages et inconvénients de leur utilisation.

a) Modélisation de la réaction électrochimique

Dans la cellule a lieu la réaction de dissociation de l'eau selon l'équation suivante :

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad \text{Eq. 1-5}$$

L'énergie électrique nécessaire à cette réaction est apportée sous la forme d'un potentiel électrique. Dans le modèle électrochimique, la tension (*U*) de la cellule est calculée selon l'Eq. 1-6. Celle-ci est la somme d'un potentiel thermodynamique (U^{rev}) et d'un potentiel irréversible composé d'une somme de surtensions :

- surtension ohmique η_{ohmic}, liée à la résistivité des matériaux
- surtension d'activation η_{act}, liée à la cinétique de la réaction électrochimique
- surtension de concentration η_{conc}, liée aux concentrations des différents réactifs.

Les différentes surtensions apparaissent lors de la circulation d'un courant électrique et sont donc, toutes, une fonction de *j,* la densité de courant.

$$U_{cell} = U^{rev} + \eta_{ohmic} + \eta_{act}^{anode} + \eta_{act}^{cathode} + \eta_{conc}^{anode} + \eta_{conc}^{cathode} \qquad \text{Eq. 1-6}$$

Le potentiel réversible U^{rev} correspond au potentiel de Nernst (Eq. 1-7) qui est l'énergie électrique minimale nécessaire à la dissociation d'une molécule d'eau.

$$U^{rev} = E_{Nernst} = E^0 + \frac{RT}{2F} ln\left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right] \quad \text{Eq. 1-7}$$

Avec E^0 le potentiel standard, *R* la constante des gaz parfaits, *n* le nombre d'électron mis en jeu dans la réaction électrochimique, *F* la constante de Faraday et P_i la pression partielle du composé i.

Les surtensions ohmiques sont liées à la résistance électrique des différents matériaux. Elles sont décrites par la loi d'Ohm (Eq. 1-8) et dépendent des conductivités ioniques et électroniques des matériaux ainsi que de leur surface *S* et leur épaisseur *e*. Dans la loi d'Ohm, des conductivités effectives sont utilisées. Elles corrigent les conductivités intrinsèques des matériaux en fonction du volume réel occupé par le matériau. Les conductivités sont donc corrigées de la porosité ε, la tortuosité τ (rendant compte de la longueur réelle des chemins empruntés par les porteurs de charges) mais aussi de la fraction de matériaux conducteurs ioniques ou électroniques $\Phi_{i,e}$ dans le cadre d'un matériau composite (Ni/YSZ par exemple). Différentes formules de conductivité effective existent, prenant plus ou moins en compte les particularités géométriques citées précédemment, comme la formule de Bruggeman (Eq. 1-9.) L'Eq. 1-10 est aussi un exemple de formule utilisée pour prendre en compte une tortuosité élevée dans un matériau non composite.

$$\eta_{ohmic} = j * \frac{h}{S * \left(\sigma_{ion}^{eff} + \sigma_{elec}^{eff}\right)} \quad \text{Eq. 1-8}$$

$$\sigma_{ion,eelc}^{eff} = \left[\Phi_{i,e}(1-\varepsilon)\right]^{3/2} \sigma_{ion,elec} \quad \text{Eq. 1-9}$$

$$\sigma_{ion,elec}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \sigma_{ion,elec} \quad \text{Eq. 1-10}$$

Les surtensions d'activation correspondent à la cinétique de la réaction électrochimique. Lorsque le transfert de charge est limitant et que la réaction est réversible, la relation liant les surtensions d'activation et la densité de courant est la relation de Butler-Volmer :

$$j = j^0 \left[exp\left(\frac{n(1-\alpha)F}{RT} \eta_{act}^{anode,cathode} \right) - exp\left(-\frac{n\alpha F}{RT} \eta_{act}^{aanode,cathode} \right) \right] \quad \text{Eq. 1-11}$$

Avec j^0 la densité de courant d'échange et α le coefficient de transfert.
Dans le cas où α = ½, cette équation peut se simplifier :

$$\eta_{act}^{anode,cathode} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{j}{nj^0} \right) \quad \text{Eq. 1-12}$$

Dans les électrodes d'un électrolyseur en fonctionnement, la vapeur d'eau est consommée et de l'oxygène et de l'hydrogène sont produits. La concentration de ces gaz ne peut plus être considérée comme uniforme. Les transferts de charges ne sont plus les seuls phénomènes limitants et les apports en réactifs le deviennent aussi lorsque le courant augmente et que la cellule atteint de forts taux de conversion de vapeur d'eau. La différence de concentration des différents réactifs entre les points triples TPB, c'est-à-dire les sites réactionnels, et la surface externe de l'électrode doit être prise en compte. La nouvelle relation décrivant la limitation par le transfert de charge et l'apport en réactif est l'Eq. 1-13. Celle-ci relie la densité de courant aux surtensions d'activation et de concentration :

$$j = j^0 \left[\frac{C_{Red}^{TPB}}{C_{Red}} exp\left(\frac{n(1-\alpha)F}{RT} \left(\eta_{act}^{anode} + \eta_{conc}^{anode} \right) \right) - \frac{C_{Ox}^{TPB}}{C_{Ox}} exp\left(-\frac{n\alpha F}{RT} \left(\eta_{act}^{,cathode} + \eta_{conc}^{cathode} \right) \right) \right] \quad \text{Eq. 1-13}$$

Avec C_i^{TPB} la concentration du composé i aux points triples et C_i la concentration du composé i à la surface externe de l'électrode.

Cette équation est équivalente à l'utilisation de l'Eq. 1-11 pour décrire les surtensions d'activation et de l'Eq. 1-14 pour décrire les surtensions de concentration :

$$\eta_{conc}^{anode,cathode} = \frac{RT}{nF} ln\left[\frac{C_{Red}^{TPB} C_{ox}}{C_{Red} C_{ox}^{TPB}}\right] \qquad \text{Eq. 1-14}$$

Cette première approche utilisant l'équation de Butler-Volmer peut ne pas être suffisante pour décrire la réaction électrochimique. En effet, elle considère que l'étape élémentaire limitante dans les réactions électrochimiques est l'étape de transfert de charge alors que d'autres étapes peuvent être limitantes comme les étapes d'adsorption ou de désorption à la surface de l'électrode. La meilleure façon de décrire la cinétique est de détailler les réactions élémentaires. Celles-ci sont connues dans les piles à combustible ce qui a permis à W.G. Bessler [13,16,67–69], à partir des mécanismes explicités par M. Vogler [69] ou V.M. Janardhanan, E.S. Hecht et O. Deutschmann [70,71], de modéliser les mécanismes élémentaires dans une SOFC sous pression à partir d'un gaz reformé. Les différentes équations utilisées dans ce modèle sont regroupées dans le Tableau 1-2 à partir des réactions décrites dans la Figure 1-17. Ces équations sont nombreuses car elles décrivent différents phénomènes liés entre eux. Le transfert de charge n'est représenté que par l'Eq. 1-20, l'Eq. 1-21 côté hydrogène et l'Eq. 1-22 côté oxygène. A celles-ci s'ajoutent les réactions chimiques de surface qui sont limitantes côté hydrogène (adsorption, désorption …). Les équations liées à ces réactions sont les Eq. 1-15 et Eq. 1-16. Enfin, une double couche électrique apparait à la surface des électrodes ajoutant un courant capacitif.

En EHT, les mécanismes sont moins connus et les mécanismes limitants ne semblent pas être identiques à ceux en mode de fonctionnement SOFC. Cependant, les travaux en SOFC ont inspiré différentes descriptions mécanistiques proposées par J. Laurencin [72] et D. Grondin [73] qui seront détaillées lors de la description de ces modèles.

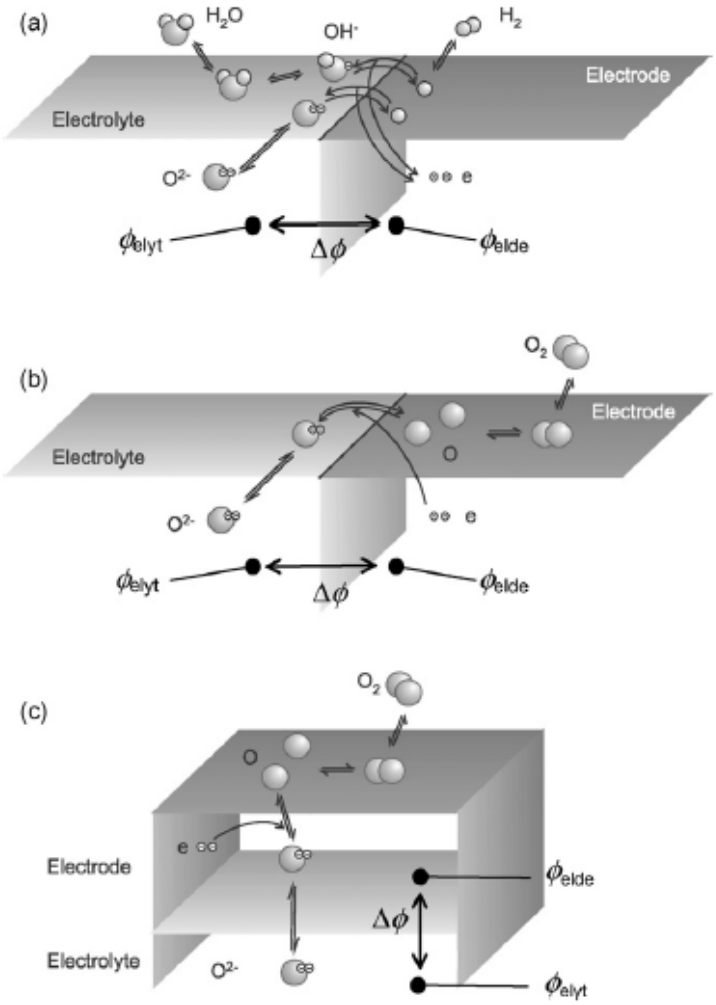


Figure 1-17 : Mécanismes élémentaires dans une SOFC pour (a) une anode composite (b) une cathode composite (c) pour une cathode MIEC [67]

Tableau 1-2 : Equations gouvernant l'électrochimie dans le modèle de W.G. Bessler [67] à partir des mécanismes décrits dans la Figure 1-17.

Procédé électrochimique	Equation	
Chimie de surface (électrode à hydrogène tous les $i \in S_s$)	$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\sigma_i}{\Gamma_k} \dot{s}_i^A$	Eq. 1-15
Taux de production des espèces (électrode à hydrogène tous les $i \in S_s$)	$\dot{s}_i^A = \sum_m \nu_{i,m} \left(k_{f,m} \prod_{j \in R_{f,m}} c_j^{\nu'_j} - k_{r,m} \prod_{j \in R_{r,m}} c_j^{\nu''_j} \right)$	Eq. 1-16
Densité de courant totale (électrode à oxygène et à hydrogène)	$i = \int_{y=0}^{L_{electrode}} (i_F^V + i_{dl}^V)\, dy$	Eq. 1-17
Densité de courant due à la double couche électrique (électrode à oxygène et à hydrogène)	$i_{dl}^V(t) = A_{dl}^V C_{dl} (\Delta\phi) \frac{\partial(\Delta\phi)}{\partial t}$	Eq. 1-18
Relations à l'électrode à hydrogène $i_F^V - \Delta\phi_{an}$	$i_F^V = zF l_{tpb}^V (k_{f,ct} \prod_{j \in R_{f,ct}} \theta_j^{\nu'_j} - \prod_{j \in R_{r,ct}} \theta_j^{\nu''_j})$	Eq. 1-19
	$k_{f,ct} = k_{f,ct}^0 \exp\left(-\frac{E_{f,ct}^{act}}{RT}\right) \exp\left(-(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\Delta\phi_{an}\right)$	Eq. 1-20
	$k_{r,ct} = k_{r,ct}^0 \exp\left(-\frac{E_{r,ct}^{act}}{RT}\right) \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta\phi_{an}\right)$	Eq. 1-21
Relations à l'électrode à oxygène $i_F^V - \Delta\phi_{ca}$	$i_F^V = i_{O_2}^V \frac{(p_{O_2}/p_{O_2}^0)^{1/4}}{1+(p_{O_2}/p_{O_2}^0)^{1/2}} \left[\exp\left(\frac{0.5F\eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{0.5F\eta_{act}}{RT}\right) \right]$	Eq. 1-22
	$\eta_{act} = \Delta\phi_{ca} - \Delta\phi_{equil,ca}(p_{O_2})$	Eq. 1-23
	$\Delta\phi_{equil,ca} = -\frac{\Delta G_{ca}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(O_O^\times)}{a(O_2)^{1/2} a(V_O^{\bullet\bullet})}$	Eq. 1-24

a : activité

A_{dl}^V (m^2/m^3) : surface de contact volumique en électrode et électrolyte

c (mol/m^2) : concentration surfacique

C_{dl} (F/m^2) : capacité surfacique de la double couche

$E_{f,ct}^{act}$, $E_{r,ct}^{act}$ (J/mol) : énergie d'activation des réactions aller et retour

F (C/mol) : constante de Faraday

i (A/m^2) : densité de courant surfacique

i, j : indice pour les espèces

i_{dl}^V (A/m^3) : densité de courant volumique due à la double couche électrique

$i_{O_2}^V$ (A/m^3) : densité de courant volumique pour la réaction globale de réduction de l'oxygène

i_F^V (A/m^3) : densité de courant volumique faradique

$k_{f,ct}^0$, $k_{r,ct}^0$ ($mol.m^{-1}.s^{-1}$) : facteur pré-exponentiel des réactions aller (f) et retour (r) de transfert de charge au point triple

$k_{f,ct}$, $k_{r,ct}$ ($mol.m^{-1}.s^{-1}$) : constante de vitesse des réactions aller (f) et retour (r) de transfert de charge au point triple

$k_{f,m}$, $k_{r,m}$ ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) : constante de vitesse aller et retour sur les surfaces de réaction m

l_{tpb}^V (m/m^3) : longueur volumique du point triple

m : indice pour les réactions chimiques

p_{O_2} (Pa) : pression partielle d'O_2

$p_{O_2}^0$ (Pa) : paramètre associé à la réaction de réduction de l'oxygène cathodique

R ($J.K^{-1}mol^{-1}$) : constante des gaz parfaits

S_s : ensemble des espèces à la surface

$\dot{s}_i^A$ ($mol.m^{-2}s^{-1}$) : taux de production à la surface des espèces i

y (m) : position spatiale à travers l'épaisseur du canal

z : nombre d'électrons transférés dans l'étape de transfert de charge

α : facteur de symétrie de la réaction de transfert de charge

$\Delta\phi$ (V) : différence de potentiel électrique entre l'électrode et l'électrolyte

$\Delta\phi_{equil}$ (V) : différence de potentiel électrique entre l'électrode et l'électrolyte à l'équilibre thermodynamique

ΔG (J/mol) : enthalpie libre de réaction

Γ_k (mol/m^2) : densité des sites du composé k à la surface

η_{act} (V) : surtension d'activation

ν_i : stœchiométrie de l'espèce i dans la réaction

σ_i : nombre de sites à la surface occupés par l'espèce i

θ_i : taux de recouvrement à la surface de l'espèce i

$V_O^{\bullet\bullet}$: lacune dans les électrodes (notation de Kröger-Vink)

$O_O^\times$: ions oxyde dans les électrodes (notation de Kröger-Vink)

b) Modélisation des mécanismes de diffusion

Les gaz à chacune des électrodes sont des gaz multi-composés (H_2/H_2O, N_2/O_2…). Dans les électrodes, milieux poreux, deux modes de diffusion peuvent avoir lieu : la diffusion moléculaire prenant en compte les interactions entre les molécules et la diffusion de Knudsen prenant en compte les interactions entre les molécules et les parois. La prédominance d'un mode ou l'autre est décrit par le nombre de Knudsen, Kn (Eq. 1-25), rapport entre le libre parcours moyen des molécules (Eq. 1-26) et une dimension caractéristique du milieu (taille des pores par exemple), définissant ainsi un régime de diffusion :

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \qquad \text{Eq. 1-25}$$

$$\lambda = 32 \frac{\mu_i}{P} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \qquad \text{Eq. 1-26}$$

Avec d_p le diamètre des pores, μ_i la viscosité, M_i la masse molaire de l'élément i et P la pression totale

Les différents régimes de diffusion sont :

- $Kn<10^{-3}$, *flux continu*, où les collisions intermoléculaires sont prédominantes par rapport aux collisions avec les parois qui peuvent alors être ignorées
- $10^{-3}<Kn<10^{-1}$, *flux glissant* où la condition de glissement le long des parois est ajoutée
- $10^{-1}<Kn<10$, *flux de transition*, où ni les collisions intermoléculaires ni les collisions avec les parois ne sont négligeables et doivent donc être prises en compte.
- $Kn>10$, *flux non moléculaire* où les collisions intermoléculaires sont négligeables.

Dans le cas d'électrodes poreuses, le nombre de Knudsen se situe autour de 0,1 et va diminuer avec la pression. Se situant dans un flux de transition, il n'est normalement pas possible de négliger la diffusion de Knudsen.

Pour chacun des modes de diffusion, un coefficient de diffusion y est associé. Le coefficient de diffusion moléculaire est calculé à partir d'une relation empirique (Eq. 1-27 ou Eq. 1-28) qui doit être adaptée selon l'étude (prise en compte de la pression ou non, accès aux grandeurs empiriques…). Ces coefficients dépendent des interactions entre les molécules et donc de la composition du gaz et de la manière dont les molécules interagissent entre elles (dépendance avec le volume de Füller V_i, ou du diamètre de collision σ_{ij} de la paire i-j et de Ω_{ij}, l'intégrale adimensionnelle dépendant de la force intermoléculaire). Pour la diffusion de Knudsen, le coefficient de diffusion de Knudsen est calculé grâce à l'Eq. 1-29 et dépend cette fois-ci de la géométrie du milieu (porosité, tortuosité, taille des pores d_p). Il est propre à chaque composé du gaz.

$$D_{ij} = \frac{3}{16 n \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}} \sqrt{\left[\frac{2RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]} \qquad \text{Eq. 1-27}$$

$$D_{ij} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P M_{i,j}^{1/2} \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)^2} \text{ avec } M_{ij} = 2 \Big/ \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \qquad \text{Eq. 1-28}$$

$$D_{i,K} = d_p \frac{\varepsilon}{3\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \text{ avec } d_p = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_g \qquad \text{Eq. 1-29}$$

Dans le cas de la diffusion d'un composé dilué, la loi de Fick (Eq. 1-30) est appliquée. Cette loi simple donne une équation indépendante par composé. Dans le cas d'un milieu poreux, la formule de Bosanquet (Eq. 1-31) permet de prendre en compte la diffusion de Knudsen en calculant un coefficient de diffusion D_i. Une résolution analytique de ces équations est possible pour calculer les débits molaires de chaque composé (N_i).

$$N_i = -\frac{D_i}{RT} \frac{d(y_i P)}{dx} \qquad \text{Eq. 1-30}$$

$$\frac{1}{D_i} = \frac{\tau}{\varepsilon}\left(\frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_i^k}\right)$$ Eq. 1-31

Cependant dans une cellule d'EHT, la concentration des différents composés du gaz sont du même ordre de grandeur. Le modèle de Fick n'est plus valable car aucun composé n'est considéré comme étant dilué. Le Modèle de Stefan Maxwell (SMM) (Eq. 1-32) permet de modéliser cette diffusion mais ne prend en compte que la diffusion moléculaire, en couplant la diffusion des différents composés les uns par rapport aux autres.

$$\sum_{j=1, j\neq i}^{n} \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}} = -\frac{P}{RT}\frac{dy_i}{dx}$$ Eq. 1-32

Pour prendre en compte les deux modes de diffusion dans un gaz non dilué, le modèle le plus utilisé dans la modélisation des SOFC et SOEC est le Dusty Gas Model (DGM) (Eq. 1-33).

$$\frac{N_i}{D_{i,K}} + \sum_j \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}} = -\frac{P}{RT}\frac{dy_i}{dx}$$ Eq. 1-33

Cependant, la validité de ce modèle a été remise en cause dans un article de Todd et Young [74]. Un nouveau modèle a alors été développé : le Binary Friction Model (BFM) [75]. Le DGM simplifie les interactions entre les molécules en les considérant comme des boules sphériques. Selon Todd et Young, les molécules ne peuvent pas être considérées aussi simplement, en particulier les molécules polaires comme H_2O ou CO. Selon les auteurs, les deux modes de diffusion ne peuvent pas être ajoutés aussi simplement que dans le DGM. Ils ont ainsi développé le BFM, dont les équations sont :

$$-\frac{P}{RT}\frac{dy_i}{dx} = -\frac{\tau^2}{\varepsilon}\left[\sum_i \frac{N_i y_j - N_j y_i}{D_{ij}} + \left(f_{im}\right)^{BFM} N_i\right]$$ Eq. 1-34

Avec $\left(f_{im}\right)^{BFM} = \left(D_{i,K} + \frac{\kappa}{\kappa_i}\right)^{-1}$ Eq. 1-35

Et $\kappa_i = \frac{\eta_i^0}{P\sum_j y_j \xi_{ij}}$ Eq. 1-36

Et $\xi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\eta_i^0 / \eta_j^0\right)^{1/2} \left(M_i / M_j\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8\left(1 + M_i / M_j\right)\right]^{1/2}}$ Eq. 1-37

Avec κ la perméabilité et η° la viscosité du composé i

Contrairement à la loi de Fick, le SMM, le DGM et le BFM ne peuvent plus être résolus analytiquement. Des méthodes de CFD (*Computational Fluid Dynamic*) doivent être utilisées. Par exemple COMSOL Multiphysics® utilise la méthode de calcul par éléments finis. Ces méthodes ne permettent pas d'obtenir une solution exacte mais les algorithmes utilisés permettent de se rapprocher de la solution.

Une autre méthode a été développée à partir de la physique statistique et a été adaptée pour les gaz binaires puis pour les milieux non continus : c'est la méthode de Lattice Boltzmann (LBM) [76–78]. Elle a été utilisée pour modéliser le transport des gaz dans l'électrode à hydrogène des SOFC classiques [79] ou après un reformage direct [80]. Elle peut donc potentiellement être utilisée dans les modèles d'EHT. Cette méthode prend en compte une fonction de distribution des vitesses des particules, f_α selon une direction α. Cette fonction peut être calculée grâce aux Eq. 1-38 à Eq. 1-43 et est reliée directement au flux de chaque espèce et à la pression. Ces équations peuvent prendre en compte la diffusion de Knudsen en utilisant un coefficient de diffusion adaptée ($D^* = D_{i,k}/D_{ij}$) Elle peut aussi être corrélée avec le DGM [81].

$$f_\alpha^i(\vec{x} + \vec{e}_\alpha \delta_t, t + \delta_t) - f_\alpha^i(\vec{x}, t) = J_\alpha^{ii} + J_\alpha^{ij} \delta_t - F_\alpha^i \delta_t$$ Eq. 1-38

avec $J_{\alpha}^{ii} = -\frac{1}{\tau_i}\left(f_{\alpha}^{i} - f_{\alpha}^{i(0)}\right)$ Eq. 1-39

Et $J_{\alpha}^{ij} = -\frac{\rho_j f_{\alpha}^{i(0)}}{\tau_D \rho \delta_t c_S^2}(\vec{e}_{\alpha} - \vec{u}_i)\cdot(\vec{u}_i - \vec{u}_j)$ Eq. 1-40

Et $F_{\alpha}^{i} = -w_{\alpha}\rho_i \frac{\vec{e}_{\alpha}\cdot\vec{a}_i}{c_S^2}$ Eq. 1-41

$$f_{\alpha}^{i(0)} = \left[1 + \frac{(\vec{e}_{\alpha} - \vec{u})\cdot(\vec{u}_i - \vec{u})}{c_S^2}\right] f_{\alpha}^{i(eq)}$$ Eq. 1-42

$$f_{\alpha}^{i(eq)} = w_{\alpha}\rho_{\sigma}\left[1 + \frac{\vec{e}_{\alpha}\cdot\vec{u}}{c_S^2} + \frac{(\vec{e}_{\alpha}\cdot\vec{u})^2}{c_S^4} + \frac{\vec{u}\cdot\vec{u}}{2c_S^2}\right]$$ Eq. 1-43

Les différents modèles pour des électrodes à hydrogène de SOFC ont été comparés entre eux par R. Suwanwarangkul [82] et Y. Vural [83]. Le premier compare le modèle de Fick, le SMM et le DGM et le deuxième compare le SMM, le DGM et le BFM. Les conclusions de ces études peuvent être transposées pour les SOEC étant donnée la similarité des phénomènes de diffusion. Dans une électrode, lorsque la diffusion de Knudsen est négligée (SMM), les courbes de polarisation calculées dérivent rapidement des courbes expérimentales contrairement à celles avec le modèle de Fick (avec la loi de Bosanquet), le DGM ou le BFM. La prise en compte de la diffusion de Knudsen est donc justifiée et importante. De tous ces modèles, le BFM est celui qui permet le mieux de modéliser la diffusion, devant le DGM. Le temps de calcul est aussi un paramètre important à connaître pour le modélisateur. Le BFM est le modèle qui demande le plus grand temps de calcul et les plus grandes capacités de calcul, devant le DGM et le SMM. Ce paramètre peut avoir de l'importance pour les modèles avec au moins deux dimensions et pour les géométries complexes pouvant aboutir à des temps de résolution rédhibitoire.

c) Modélisation des phénomènes de convection

Si des différences de pression apparaissent dans le canal de gaz ou les électrodes, le gaz va acquérir une vitesse. C'est le deuxième phénomène de transport des espèces gazeuses. Dans un milieu ouvert, les équations décrivant la circulation d'un gaz sont les équations de Navier-Stokes. Afin de prendre en compte la perméabilité du milieu poreux, les équations de Stokes-Binkmann (

Eq. 1-44) sont utilisées à la place des équations de Navier-Stokes

$$\frac{\rho}{\varepsilon}\left[\left(\vec{u}\cdot\nabla\right)\frac{\vec{u}}{\varepsilon}\right]=\nabla\cdot\left[-P\cdot I_d+\frac{\mu}{\varepsilon}\left(\nabla\vec{u}+\left(\nabla\vec{u}\right)^T\right)-\frac{2}{3}\frac{\mu}{\varepsilon}\left(\nabla\vec{u}\right)I_d\right]-\left(\frac{\mu}{\kappa}+\frac{\nu}{k}M_I r_r\varepsilon\right)\vec{u} \qquad \text{Eq. 1-44}$$

Avec ρ la densité du gaz, $\vec{u}$ le vecteur vitesse du gaz, I_d la matrice d'identité, μ la viscosité du gaz, r_r le taux de transfert molaire volumétrique totale, κ la perméabilité.

La perméabilité du milieu peut être calculée à partir de la porosité, de la tortuosité et de la taille des grains grâce à la relation de Kozeny-Carman :

$$\kappa=\frac{\varepsilon^3}{72\tau(1-\varepsilon)^2}d_g^2 \qquad \text{Eq. 1-45}$$

d) Modélisation du bilan énergétique

La bilan énergétique prend en compte les sources énergétiques (réaction électrochimique, effet Joule) et le transport de la température par diffusion, convection et rayonnement. En général les sources sont séparées entre les pertes irréversibles liées aux surtensions et la réaction endothermique d'électrolyse de l'eau (Eq. 1-46).

$$Sources=-\frac{j\Delta_r H}{2F}+jU \qquad \text{Eq. 1-46}$$

Avec ΔH_r l'enthalpie de la réaction et *U* la tension de la cellule.

Il existe donc une tension de fonctionnement pour lequel le terme « sources » est nul. On parle alors de fonctionnement autotherme. En dessous de ce point, la cellule a un comportement global endothermique et il faut apporter de la chaleur, alors qu'inversement, au-dessus de l'autotherme, elle a un comportement exothermique et dégage de la chaleur.

La diffusion de la chaleur est calculée à partir des conductivités thermiques, λ_i, de chaque matériau. Le transport par convection dépend des capacités thermiques des gaz, C_p. A haute température, le rayonnement est important et doit être pris en compte. Finalement l'équation générale pour les flux énergétiques est :

$\nabla \cdot (-\lambda_i \nabla T) + Source = \sum_i N_i C_p^i \nabla \mathrm{T} + \phi$ avec i les différents composés du gaz Eq. 1-47

Diffusion + Source = Convection + rayonnement

Cette partie rajoute des calculs supplémentaires. Si l'objectif de l'étude n'est pas d'étudier les transferts et les variations énergétiques, elle peut être ignorée. J. Laurencin [84] a cependant montré que la prise en compte des phénomènes thermiques avait un impact sur les résultats électrochimiques à forte densité de courant. La Figure 1-18 montre un décrochement à forte densité de courant entre les courbes de polarisation calculées avec ou sans prise en compte de la thermique.

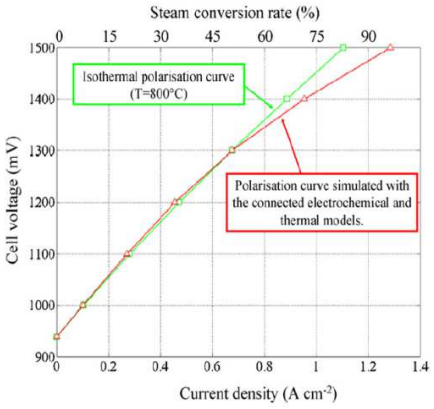


Figure 1-18 : Courbes de polarisation simulées (i) dans un état isotherme à 800 °C et (ii) avec les modèles électrochimique et thermique couplés prenant en compte les variations et les transferts thermiques [84]

1.B.2 Différents modèles de cellules d'électrolyse

La modélisation de cellules d'électrolyse commence au milieu des années 2000 et va tout d'abord servir à des analyses technico-économiques. Les premiers modèles permettent notamment d'estimer le potentiel d'un procédé et de couplages d'EHT avec un réacteur VHTR [3] ou avec une source géothermique [4,5]. Ces modèles sont souvent des modèles énergétiques présentant les rendements, les transferts énergétiques entre les technologies et les coûts globaux. Dans un deuxième temps, les modèles se complexifient en prenant en compte les phénomènes électrochimiques et la fluidique en s'inspirant de modèles similaires en pile à combustible. Ils permettent alors de faire varier un grand nombre de paramètres et de suivre leur évolution de l'échelle d'une cellule à celle d'un stack. Ces modèles ont inspiré le modèle présenté dans le chapitre 2 et exploité dans les chapitres 3 et 4 pour l'étude de la pression. Ils sont décrits dans la suite de cette partie.

a) Modèle de N.P Brandon : modèle simple pour une étude centrée sur le bilan énergétique

Ce modèle adapte un modèle SOFC existant [85–87]. Il est utilisé pour différentes configurations de gaz (deux en mode électrolyseur avec balayage en air ou non [88–91] présenté dans la Figure 1-19 et un en couplage SOFC-SOEC permettant de purifier de l'oxygène [92]). Il représente un empilement de couches en 1D (interconnecteur, canal de gaz, cellule) formant un SRU. Les paramètres de chacune de ces couches varient dans la direction x et sont couplés avec les autres couches. Il n'y a donc pas de variation des paramètres dans la direction z au sein d'une couche. Ce SRU est considéré comme étant placé au milieu d'un *stack* (aucun effet de bord de *stack* n'est pris en compte). La cellule est modélisée comme un ensemble imperméable ou seul l'électrolyte est résistif. Enfin le potentiel électrique est constant le long de la cellule.

Le modèle est divisé en trois parties. Une première partie électrochimique décrit les différentes contributions résistives (Eq. 1-6, Eq. 1-8, Eq. 1-11 et Eq. 1-14 décrivent respectivement le potentiel de la cellule, les surtensions ohmiques, d'activation, et les surtensions de concentration). Une seconde partie décrit la fluidique des gaz uniquement dans le canal de gaz.

L'Eq. 1-48 dérive de l'équation de Fick avec un terme source (Eq. 1-49). Le modèle considère que la consommation et la production de gaz se concentrent à la surface de la cellule.

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_i(x)] = -u_{a,c}\frac{\partial}{\partial x}[C_i(x)] + \frac{1}{h_{a,c}}\nu_i R(x)\ avec\ i \in \{H_2, H_2O\}\ ou\ i \in \{O_2, N_2\} \quad \text{Eq. 1-48}$$

$$R(x) = \frac{j(x)}{2F} \quad \text{Eq. 1-49}$$

Pour prendre en compte la diffusion à travers les électrodes, la concentration des différents gaz aux points triples (TPB), qui est reprise dans l'Eq. 1-14, est calculée grâce aux Eq. 1-50**,** Eq. 1-51 et Eq. 1-52. Celles-ci considèrent que les réactions ont lieu à l'interface électrode-électrolyte. Ces équations correspondent à la linéarisation de la loi de Fick et ne prennent en compte ni la porosité du milieu ni la diffusion de Knudsen.

$$C_{H_2}^{TPB}(x) = C_{H_2(x)} + \frac{e_{cathode}}{2FD_{H_2H_2O}}j(x) \quad \text{Eq. 1-50}$$

$$C_{H_2O}^{TPB}(x) = C_{H_2O(x)} - \frac{e_{cathode}}{2FD_{H_2H_2O}}j(x) \quad \text{Eq. 1-51}$$

$$C_{O_2}^{TPB}(x) = C_{O_2(x)} - C_{N_2(x)} - C_{N_2(x)}exp\left[\frac{e_{anode}j(x)}{4FD_{H_2H_2O}\left(C_{O_2(x)} + C_{N_2(x)}\right)}\right] \quad \text{Eq. 1-52}$$

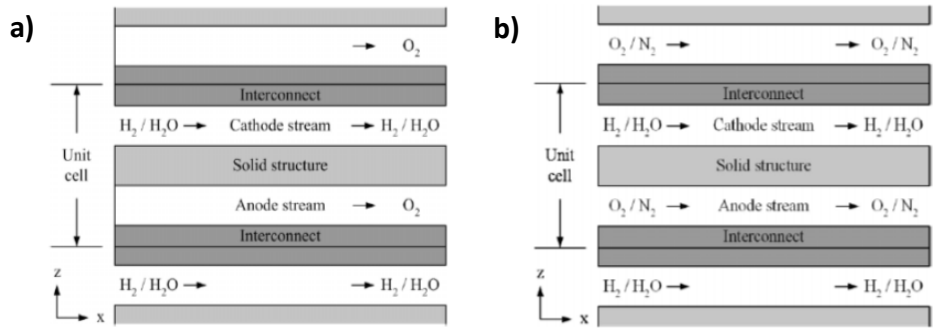


Figure 1-19 : Vue schématique d'une cellule planaire de SOEC : a) sans flux d'air et b) avec flux d'air dans le canal de gaz [88–91]

Enfin une partie énergétique est développée en prenant en compte le transport de chaleur par diffusion à travers la cellule et les interconnecteurs et par la convection du gaz dans les canaux de gaz.

Ce modèle, relativement simple, ne prend pas en compte les phénomènes de diffusion dans les électrodes poreuses. Il peut être totalement résolu analytiquement. Cela a permis à N.P. Brandon [88–91] de faire une étude énergétique des cellules, en particulier sur le calcul de l'autotherme. Une étude paramétrique de l'autotherme permet de connaître son évolution avec la température, le débit et la composition des gaz. Il étudie aussi l'évolution de certains paramètres (densité de courant, température…) le long de la cellule. En revanche, ce modèle ne permet pas de connaitre la répartition des gaz, des températures et des courants dans les électrodes ou d'étudier l'influence des géométries des cellules et des électrodes. La modélisation électrochimique n'est pas adaptée pour étudier les mécanismes cinétiques.

b) Modèles de M. Ni : Plusieurs modèles et de nombreuses configurations

M. Ni a développé une grande diversité de modèles dédiés aux SOFC, SOEC mais aussi aux SOFC réversibles, PCFC (*proton conducting fuel cell*), PCEC (*proton conducting electrolysis cell*), qui fonctionnent avec différents gaz (H_2O, CO_2 …). Selon les cas et l'utilisation du modèle, celui-ci est en 1D (évolution des paramètres à travers la direction z) ou en 2D avec des descriptions adaptées à l'utilisation du modèle. Les différents modèles développés sont regroupés dans le Tableau 1-3.

La description de la partie électrochimique est à chaque fois identique et classique (relation de Butler-Volmer). En revanche, la fluidique peut être décrite de différentes façons ce qui va changer la méthode de calculs et la complexité des modèles. Cet auteur utilise soit la loi de Fick et la formule de Bosanquet, soit le DGM. Lorsque la loi de Fick est utilisée dans un modèle 1D, elle est résolue analytiquement. En revanche, en 2D ou avec le DGM il doit utiliser une méthode de CFD (*computational fluid dynamic)*. Les équations sont alors résolues grâce au code CFD FLUENT ou grâce à un code Fortran qu'il a développé. Dans les modèles 2D, une partie thermique est ajoutée. Le Tableau 1-3 regroupe aussi les équations utilisées pour la fluidique ainsi que les méthodes de calcul.

Avec les modèles 1D, M. Ni étudie les aspects thermodynamiques et les performances de la cellule. Cette étude est plus précise avec le DGM mais nécessite dans ce cas de plus grandes capacités de calcul. En 2D, il peut étudier l'évolution de la composition du gaz, de sa vitesse, de sa température ou des densités de courant dans toute l'électrode. La pertinence d'une géométrie et d'une configuration d'entrée des gaz peut ainsi être discutée.

Tableau 1-3 : Les différentes études d'électrolyseurs développées par M. Ni et leurs spécificités.

Ref	Année	Type de cellule	Dimension	Modéle de diffusion	Méthode de calcul
[93]	2006	SOEC	1D	F+B	analytic
[94]	2006	SOFC reversible	1D	F+B	analytic
[95]	2007	SOEC	1D	DGM	FDM
[96]	2007	SOEC	1D	F+B	analytic
[97]	2008	PCEC	1D	DGM	FDM
[98]	2009	SOEC	2D	F+B	CFD
[99]	2010	SOEC CO_2	1D/2D	F+B/F+B	FVM CFD
[100]	2012	SOEC co-electrolysis	1D	DGM	Analytic R-K

F : Loi de Fick, B : Formule de Bosanquet, DGM : Dusty gas Model, FDM : Finite Difference Method, CFD : Computational Fluid Dynamic, FVM : finite Volume Method, R-K : Runge-Kutta method

c) Modèle de X. Xue : utilisation de COMSOL multiphysics®

Trois modèles en 2D ont été développés grâce à COMSOL Multiphysics® et sont présentés dans la Figure 1-20 : une cellule fonctionnant en SOFC et SOEC [101], une cellule d'électrolyse fonctionnant en état dégradé (délamination de l'électrode) [102] et une représentation axisymétrique d'une cellule de co-électrolyse circulaire [103].

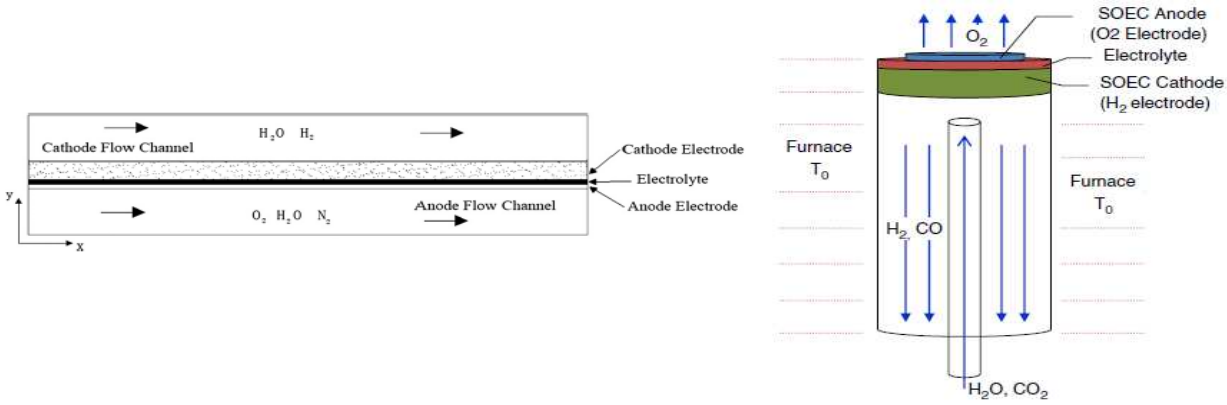


Figure 1-20 : Représentation 2D a) d'une SOEC planaire et b) d'une SOEC circulaire utilisées pour la co-électrolyse selon les modèles de X.Xue [101–103]

Le modèle de SOFC réversible utilise la relation de Butler-Volmer, le SMM et les équations de Navier-Stokes et de Stokes-Brinkmann, respectivement dans le canal de gaz et l'électrode. Ce modèle est un des rares à faire une étude dynamique permettant le suivi de la composition des gaz et des potentiels lorsque la cellule passe du mode pile à combustible au mode électrolyseur.

Le second modèle reprend les mêmes équations que le modèle précédent auxquelles est ajoutée la balance énergétique. Il représente un modèle classique de SOEC. L'originalité de celui-ci est de modéliser la délamination et l'effet de celle-ci sur la cellule. La délamination apparait à l'interface électrode/électrolyte et correspond au décollement de l'électrode. Cette perte de contact est simulée en rendant l'interface électrode/électrolyte délaminée isolante électriquement.

Le dernier modèle, représenté avec une géométrie axisymétrique, étudie la co-électrolyse de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Contrairement aux autres modèles, les étapes

d'adsorption et désorption et les réactions surfaciques dans la cathode sont détaillées en plus du transfert de charge.

X. Xue et ses collaborateurs montrent à travers ces modèles la diversité des cas qui peuvent être simulés grâce à COMSOL Multiphysics® en particulier avec des modèles 2D. L'utilisation d'un modèle 1D n'aurait par exemple pas permis d'étudier la délamination.

d) Modèle de J. Laurencin : une description détaillée des électrodes

Dans ces modèles 1D, J. Laurencin décrit le plus précisément possible la fluidique, la cinétique et la géométrie des électrodes. Ce travail spécifique sur l'électrode à oxygène a déjà été effectué en SOFC. Le modèle développé en interne utilise la loi d'Ohm, le DGM et prend en compte les aspects thermiques [84]. La réaction électrochimique côté hydrogène est toujours décrite avec la relation de Butler-Volmer alors que la cinétique est détaillée dans le cas de l'électrode à oxygène. La description des réactions élémentaires et de la cinétique s'inspire directement des connaissances acquises en SOFC [105–109]. Les réactions mises en jeu à la surfaces du matériau d'électrode sont :

$$2O^{2-} + 2s \leftrightarrow 2O - s + 4e^{-} \qquad \text{Eq. 1-53}$$

$$2O - s \leftrightarrow O_2 + 2s \qquad \text{Eq. 1-54}$$

La réaction électrochimique est décrite par la relation de Butler-Volmer :

$$v_1 = k_{ox}\Gamma^2\theta_s exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) - k_{red}\Gamma^2\theta_{O-s} exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) \qquad \text{Eq. 1-55}$$

Et la réaction de désorption de l'oxygène, est décrite par l'équation cinétique suivante :

$$v_2 = k_{des}\Gamma^2\theta_{O-s}^2 - k_{ads}P_{O_2}\Gamma^2\theta_s^2 \qquad \text{Eq. 1-56}$$

Des micro-modèles ont de plus été développés [72,104]. La structure des électrodes est décrite dans la Figure 1-21. Cette description permet de différencier une partie active fonctionnelle et une partie support collectrice de courant avec les différences microstructurales associées. Ces paramètres microstructuraux (porosité, tortuosité de chaque phase,…) ont fait l'objet d'une étude de reconstruction 3D par nanotomographie à partir d'une cellule commerciale à électrode à hydrogène support. Des données rarement accessibles sont ainsi déduites de ces études comme les tortuosités et deviennent des variables selon la position dans l'électrode.

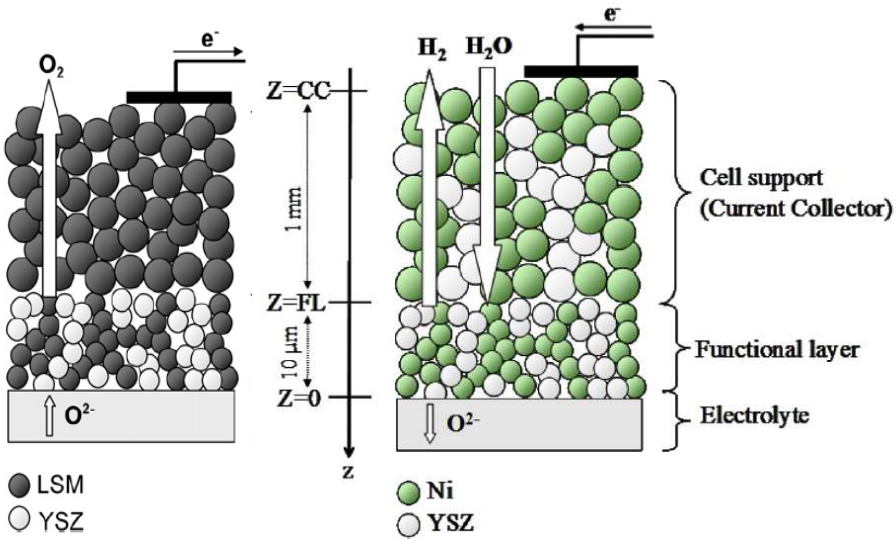


Figure 1-21 : Schéma d'une coupe d'une anode composite LSM-YSZ et d'une cathode cermet Ni-YSZ décrites dans le micro modèle [72,104]

Ce modèle présente une description des électrodes complexes permettant de prendre en compte les géométries particulières et les gradients de composition. La cinétique est détaillée mais avec des mécanismes cinétiques propres à la SOFC. Cependant, ce modèle 1D permet de simuler les performances de l'électrolyseur au mieux avec des comportements très proches de ceux observés expérimentalement car la microstructure et la cinétique associée sont détaillées précisément à partir de données expérimentales.

e) Modèle de D. Grondin : modèle complet de la fluidique à la cinétique

D. Grondin et ses collègues ont développé en parallèle des modèles pour SOFC [105,110] et SOEC [73,111,112]. Ces modèles considèrent des descriptions moins classiques de l'électrode à hydrogène, afin de remplacer la relation classique de Butler-Volmer. Le premier modèle en 2D d'une cellule d'électrolyse a été développé grâce à COMSOL Multiphysics® [111]. La loi d'Ohm, la relation de Butler-Volmer, le DGM côté hydrogène et la loi de Darcy côté oxygène sont utilisés. Le modèle est correct mais la relation de Butler-Volmer ne décrit pas correctement la cinétique de la réaction électrochimique. D. Grondin se focalise donc sur la description de la cinétique des réactions aux électrodes et garde à chaque fois le même modèle pour la fluidique et le bilan énergétique. Dans un deuxième modèle [112], il essaie de décrire les mécanismes élémentaires de dissociation et de réduction de l'eau pour remplacer la réaction de Butler-Volmer. Les réactions élémentaires n'étant pas connues précisément en EHT, il utilise les connaissances acquises en SOFC. Deux mécanismes sont détaillés en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau $P_{H_2O.}$

Dans le cas de $P_{H_2O.}$ faibles les réactions sont :

$$H_2O_{gas} + O^{2-}_{TPB} \rightarrow 2OH^-_{ads} \qquad \text{Eq. 1-57}$$

$$V^{\cdot\cdot}_O + OH^-_{ads} + e^- \rightarrow O^X_O + (1/2)H_2 \qquad \text{Eq. 1-58}$$

Les cinétiques sont alors décrites comme suit :

$$\begin{aligned} v_1 = {} & k_1\Gamma^2 exp\left(\frac{\alpha F}{RT}(\phi_{e^-} - \phi_{O^{2-}})\right)\theta^2 \\ & - k_{-1}\Gamma^2 exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\phi_{e^-} - \phi_{O^{2-}})\right)(1-\theta)^2\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,0}}\right) \end{aligned} \qquad \text{Eq. 1-59}$$

$$\upsilon_2 = k_2\Gamma exp\left(\frac{\alpha F}{RT}(\phi_{e^-} - \phi_{O^{2-}})\right)\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,0}}\right)(1-\theta) - k_{-2}\Gamma exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\phi_{e^-} - \phi_{O^{2-}})\right)\theta \quad \text{Eq. 1-60}$$

Avec v_i la vitesse de l'étape i, k_i constante cinétique, Γ concentration surfacique des espèces adsorbées, ϕ_{cM} le potentiel de la phase conductrice électronique, ϕ_{cS} potentiel de la phase conductrice ionique et θ le taux de recouvrement d'OH^- adsorbé.

Dans le cas de P_{H_2O}. élevées les réactions sont :

$$H_2O_{gas} \rightarrow H_2O_{ads} \quad \text{Eq. 1-61}$$

$$V_O^{\cdot\cdot} + H_2O_{ads} + 2e^- \rightarrow O_O^X + H_2 \quad \text{Eq. 1-62}$$

Les cinétiques sont alors décrites suivant :

$$\upsilon_3 = \Gamma_2 k_{ads} P_{H_2O}(1-\theta_2) - \Gamma_2 k_{des}\theta_2 \quad \text{Eq. 1-63}$$

$$\upsilon_4 = k_4\Gamma_2 exp\left(\frac{\alpha 2F}{RT}(\phi_{e^-} - \phi_{O^{2-}})\right)\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2,0}}\right)(1-\theta_2) - k_{-4}\Gamma_2 exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F}{RT}(\phi_{e^-} - \phi_{O^{2-}})\right)\theta_2 \quad \text{Eq. 1-64}$$

avec θ_2 le taux de recouvrement d'H_2O adsorbé.

Ces équations ne décrivent pas correctement les phénomènes électrochimiques en électrolyse car les mécanismes connus en SOFC ne sont pas réversibles en EHT. Pour s'affranchir de ce manque de connaissance, un dernier modèle est développé en utilisant un *artificial neural network* (ANN) [73]. Ce système d'équations peut être appliqué pour n'importe quelles conditions. Il permet de tirer des équations générales à partir d'un grand nombre de données

expérimentales. Ces équations n'ont pas de sens physique contrairement aux réactions élémentaires mais permettent de se rapprocher des observations expérimentales. En simplifiant, cette méthode peut être comparée aux courbes de tendances des tableurs. Cette technique a été utilisée pour les SOFC [113,114] mais elle est inédite pour les SOEC. Le système représenté par cet ANN est décrit dans la Figure 1-22. A partir d'une base de données expérimentales, une expression non linéaire de la densité de courant est ainsi trouvée du côté hydrogène :

$$\begin{aligned} j_c = {} & 29{,}905.2\tanh\left(6{,}01\eta_c + 19.58y_{H_2O} + 1.76\times10^{-2}y_{H_2} - 5.42\right) \\ & + 3647.2\tanh\left(3.18\eta_c + 73.2y_{H_2O} + 0.15y_{H_2} - 1.31\right) \\ & - 3647.5\tanh\left(3.16\eta_c + 73.27y_{H_2O} + 0.15y_{H_2} - 1.31\right) + 29{,}904.4 \end{aligned} \qquad \text{Eq. 1-65}$$

Et du côté oxygène :

$$j_a = 3.21\times10^{4}\eta_a^4 + 1.04\times10^{3}\eta_a^3 + 6.5\times10^{2}\eta_a^2 + 4.16\times10^{2}\eta_a + 0.076 \qquad \text{Eq. 1-66}$$

La résolution de ces équations se fait grâce à l'algorithme Levenberg-Marquardt. Tout ce qui concerne la fluidique et la thermique est résolu grâce à COMSOL Multiphysics®. Ce modèle est un modèle 3D pour une cellule carrée.

Ce dernier modèle permet de calculer la répartition des densités de courant, des températures, de la vitesse et de la composition des gaz aussi bien en profondeur dans les électrodes que sur toute la surface des cellules. Il permet de voir les défauts d'une configuration des canaux de gaz par exemple ou d'identifier les zones travaillant le plus efficacement. Le modèle électrochimique qui joue un rôle important sur les performances calculées et sur les autres paramètres étudiés est précis grâce à l'ANN et cela sans avoir à réaliser une étude cinétique expérimentale. Cependant, ces équations ne permettent pas de revenir à des mécanismes physico-chimiques élémentaires au niveau de l'électrode.

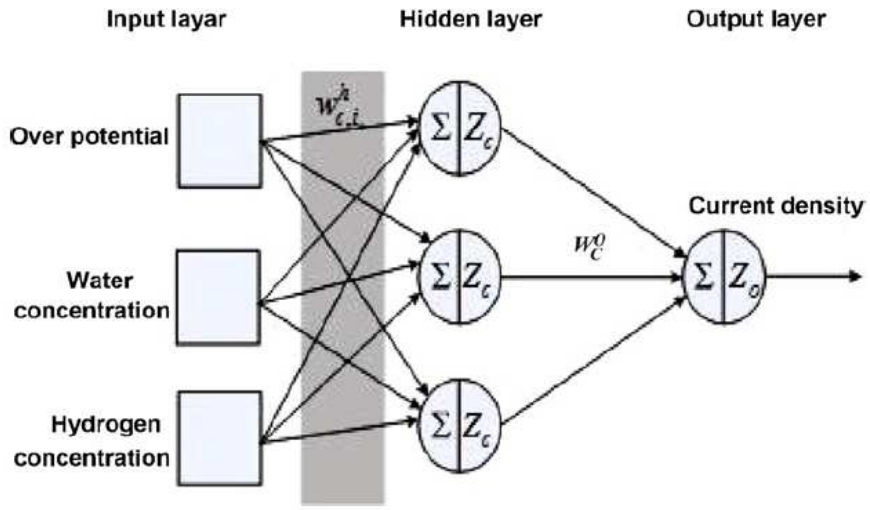


Figure 1-22 : Représentation de l'*Artificial Neural Network* pour la réduction de la vapeur d'eau sur un cermet [115]

1.B.3 Modèles électrochimiques des électrodes de type $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$: lien avec les diagrammes de Nyquist

La famille des pérovskites et plus particulièrement $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ est utilisée dans les SOC aussi bien en mode pile qu'en EHT comme électrode à oxygène. Son comportement électrochimique, les différents phénomènes électrochimiques et physiques ayant lieu à cette électrode et leurs signatures sur un diagramme d'impédance sont présentés dans cette partie. Comme il a été mentionné précédemment, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ est un MIEC, c'est-à-dire qu'il est à la fois conducteur électronique et ionique. Du fait de sa conductivité mixte, les réactions électrochimiques ne se déroulent pas uniquement à la jonction électrode/électrolyte/gaz mais sont délocalisées à la surface du matériau d'électrode. Les différents phénomènes mis en jeu lors de la réduction d'O_2 dans un fonctionnement pile à combustible sont regroupés dans la Figure 1-23 et sont de haut en bas :

- diffusion d'O_2 dans les pores de l'électrode ;
- transfert des électrons entre le collecteur de courant et l'électrode ;
- adsorption/dissociation de O_2 ;
- réduction de O adsorbé en O^{2-} ;
- diffusion des ions à l'intérieur du matériau ;

- transfert des anions à l'interface électrode/électrolyte ;
- migration des anions au travers de l'électrolyte.

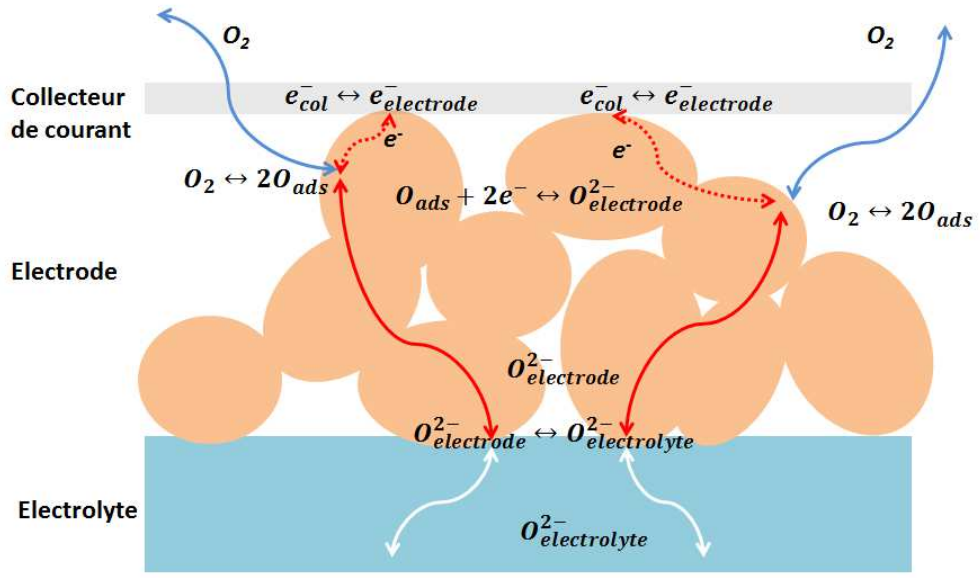


Figure 1-23 : phénomènes mis en jeu dans une électrode à oxygène composée d'un MIEC comme $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

En première approximation, ces phénomènes peuvent être étendus et adaptés au mode électrolyse et donc à l'oxydation des ions oxyde. Notons que la réversibilité des réactions n'est pas encore vérifiée aujourd'hui. Les étapes élémentaires seraient alors :

- migration des anions à travers l'électrolyte vers l'électrode ;
- transfert des anions à l'interface électrode/électrolyte ;
- diffusion des ions à l'intérieur du matériau vers les TPBs ;
- oxydation d'O^{2-} en O ;
- association/désorption d'O_2 ;
- transfert des électrons entre l'électrode et le collecteur de courant ;
- transport d'O_2 dans les pores de l'électrode

Différents modèles permettent d'expliquer les diagrammes d'impédance de MIEC. Ils ont été développés selon la nature, la composition et la taille des électrodes et les situations rencontrées.

a) Modèle ALS

Ce modèle a été développé à la fin des année 1990 par S.B. Adler, J.A. Lane et B.C.H. Steele [116][117] pour modéliser la réponse d'un MIEC en spectroscopie d'impédance. Pour mettre en place ce modèle, les auteurs font l'hypothèse que quatre contributions vont prédominer, les autres devenant négligeable. Ces contributions sont représentées dans la Figure 1-24 avec :

- la résistance de l'électrolyte ;
- un transfert d'électrons à l'interface électrode/collecteur ;
- un transfert d'anions à l'interface électrode/électrolyte ;
- une contribution prenant en compte tous les autres phénomènes liés aux réactions à la surface du matériau avec O_2 (adsorption, dissociation, transfert de charge), la diffusion des ions O^{2-} dans la phase solide et le transfert de charge de la réaction électrochimique.

Seule la diffusion dans la phase solide est prise en compte et non la diffusion dans la phase gazeuse qui est, de fait, négligée.

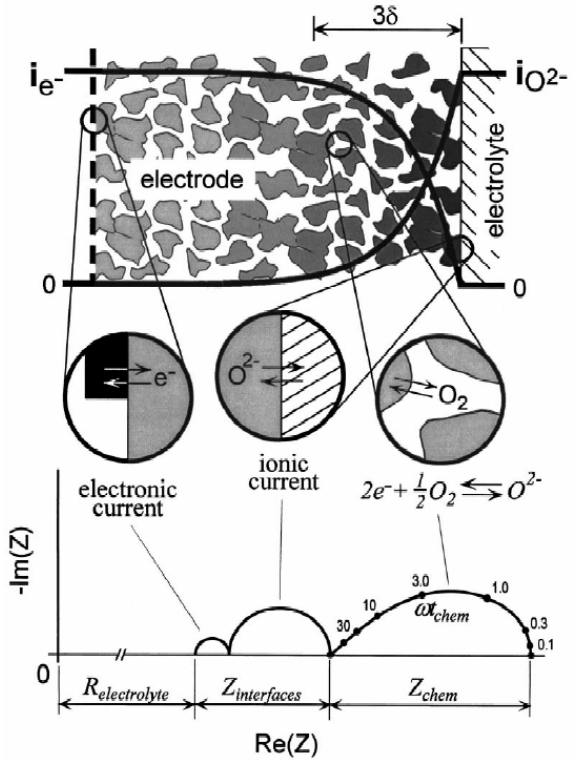


Figure 1-24 : Phénomènes pris en compte dans le modèle ALS et réponses électrochimiques associées [31]

Dans la spectroscopie d'impédance, chaque contribution visible sur le diagramme correspond à un circuit électrique équivalent à des phénomènes physico-chimiques. Dans ce modèle, l'électrolyte est modélisé comme une simple résistance (à plus basse température, deux circuits R//C pourraient être visibles correspondant aux grains et aux joints de grain). Les phénomènes de transfert de courant ionique à l'interface électrode/électrolyte et électronique à l'interface électrode/collecteur sont modélisés par des circuits R//C. Et enfin la dernière contribution, prédominée par les réactions chimiques à la surface, la réaction électrochimique et la diffusion des espèces dans le matériau d'électrode, est modélisée par un élément de Gerisher. L'impédance Z_{chem} se définit selon l'Eq. 1-67, et plus en détail par la résistance R_{chem} et le temps caractéristique t_{chem} associés, décrits respectivement par Eq. 1-68 et Eq. 1-69. Ces différents éléments dépendent de la forme des grains (liée à la porosité et à la tortuosité des grains), de la concentration et de la diffusion des lacunes d'oxygène et enfin aux paramètres cinétiques de la réaction électrochimique.

$$Z_{chem} = R_{chem}\sqrt{\frac{1}{1 - j\omega t_{chem}}} \qquad \text{Eq. 1-67}$$

$$R_{chem} = \left(\frac{RT}{2F^2}\right)\sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)c_v D_v S r_0(\alpha_f + \alpha_b)}} \qquad \text{Eq. 1-68}$$

$$t_{chem} = \frac{c_v(1-\varepsilon)}{A S r_0(\alpha_f + \alpha_b)} \qquad \text{Eq. 1-69}$$

Avec $A = \frac{1}{2}\frac{\partial \ln(P_{O_2})}{\partial \ln(c_v)}$ un facteur thermodynamique, c_v la concentration en lacunes, D_v le coefficient de diffusion des lacunes, ε la porosité de l'électrode, τ la tortuosité de l'électrode, r_0 la densité de flux d'échange de l'oxygène électriquement neutre, α_f et α_b les coefficients de transfert de la réaction d'adsorption/désorption de l'oxygène. r_0, α_f et α_b sont des analogies aux j_0 et α de la relation de Butler-Volmer.

Ce modèle peut être complété ou modifié pour prendre en compte la diffusion des gaz si celle-ci est observable. S.B Adler, J.A. Lane et B.C.H. Steele ajoutent une contribution pour les gaz. Cette contribution est un circuit $R_{gaz}//C_{gaz}$ avec :

$$R_{gaz} = \frac{1-x}{x}\frac{2L_{bl}RT}{16F^2cD_{AB}} \quad \text{Eq. 1-70}$$

$$C_{gaz} = \frac{2F^2(1-\epsilon)c_vL}{ART} \quad \text{Eq. 1-71}$$

Avec *x* la fraction molaire d'O_2, L_{bl} la longueur de diffusion, *F* la constante de Faraday, et D_{AB} le coefficient de l'oxygène dans le gaz vecteur.

Les courbes expérimentales sont souvent interprétées avec des modèles proches de ce modèle ALS mais avec quelques adaptations. Par exemple, sur des études avec $La_xSr_{1-x}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, l'élément de Gerisher est remplacé par un élément de Warburg et un circuit R//C [118–120]. L'élément de Warburg modélise, dans ce cas, les réactions à la surface et le chemin des ions dans le matériau et le circuit R//C supplémentaire représente la diffusion des gaz. Cette interprétation ne repose pas sur un modèle, mais sur des observations expérimentales.

D'autres études observent un élément de Warburg en plus du circuit ALS de base à haute température lorsque la diffusion des gaz devient non négligeable (à partir de 800-850°C) [121].

b) Modèle de Jamnik et Maier

Ce modèle a été développé par J. Jamnik et J. Maier [122,123] puis repris et simplifié par F.S. Baumann [124,125]. Le modèle est un modèle très général pour les MIEC. Contrairement à l'ALS qui prend en compte les phénomènes physiques, électrochimiques et électriques, ce modèle est axé davantage sur les transferts de charge dans l'électrode et ses interfaces avec

l'électrolyte et le gaz. Ceux-ci sont régis par des équations simples de diffusion des porteurs de charge et par l'équation de Poisson. Le modèle représenté dans la Figure 1-25, met en parallèle un chemin électronique et un chemin ionique. Il sépare les phénomènes à la surface électrode/gaz où se passe la réaction dans l'électrode et à l'interface électrode/électrolyte où il y a transfert des anions. C_{dl} représente l'énergie électrostatique emmagasinée par le système aux interfaces alors que C_{chem} représente l'énergie chimique due à la différence de stœchiométrie dans le matériau.

F.S. Baumann a utilisé ce modèle lorsqu'il décrit des microélectrodes de différents MIEC ($La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ et d'autres électrodes à base de Fe, Co, Sr, Sm et Ba) qui sont sous forme de monocristaux non poreux afin d'y étudier la résistance de polarisation. Pour cela il va simplifier le modèle proposé par J. Jamnik et J. Maier. La réaction à la surface est le phénomène limitant (et non plus l'approvisionnement en réactif dans cette configuration avec microélectrode). Le modèle simplifié est présenté dans la Figure 1-26 où le chemin électronique est court-circuité et C_{chem} fusionne avec $C_{dl,ion}$ car les deux capacités sont en parallèle et $C_{chem} >> C_{dl,ion}$. Finalement le circuit équivalent est représenté uniquement par des résistances et des capacités (une résistance R_b pour l'électrolyte a aussi été ajoutée) et permet de modéliser chaque interface mais ne prend en compte ni la diffusion des gaz, ni la diffusion des ions à travers l'électrode qui sont alors négligeables avec une microélectrode non poreuse.

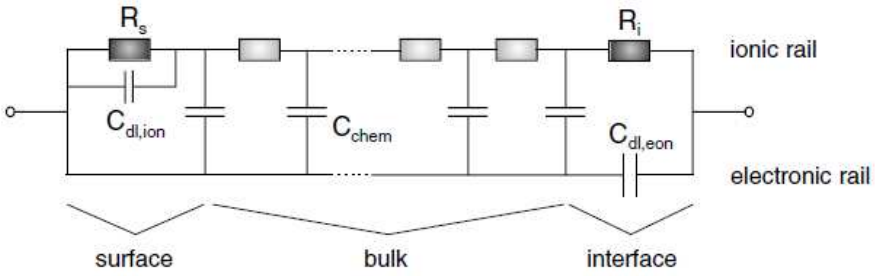


Figure 1-25 : Circuit équivalent du modèle de Jamnik et Maier [122]

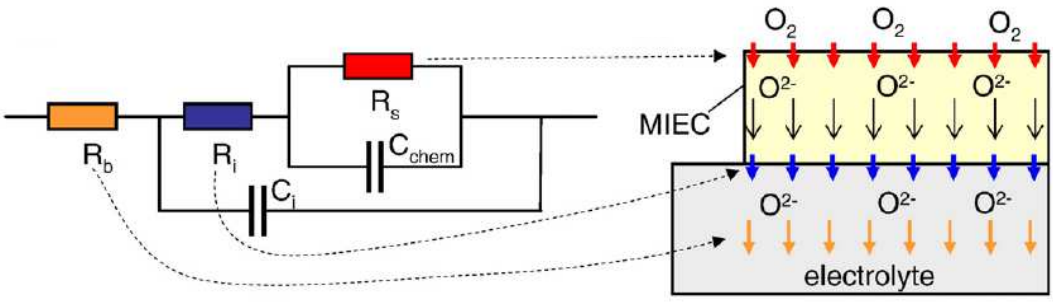


Figure 1-26 : Simplification du modèle de Jamnik par Baumann dans le cas d'une microélectrode [125]

c) Caractéristiques et paramètres influençant les différentes contributions

Les différents mécanismes limitant la réaction électrochimique dans un MIEC tel que $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ sont :

- Contribution de l'électrolyte ;
- Transfert des anions à l'interface électrode/électrolyte ;
- Transfert des électrons à l'interface électrode/collecteur de courant ;
- Réaction à la surface (adsorption, dissociation, réaction électrochimique…) ;
- Diffusion des espèces dans l'électrode ;
- Diffusion des gaz.

Sur un diagramme d'impédance, chacun de ces mécanismes apportera une contribution. Le Tableau 1-4 résume les différentes caractéristiques de chaque contribution : le circuit équivalent le plus représentatif, la gamme de fréquence à laquelle la contribution est visible, l'énergie d'activation de la résistance associée ($E_{a,R}$) et la capacité associée (R) ou l'énergie d'activation du temps caractéristique ($E_{a,t}$) pour un élément de Gerisher. Certains phénomènes peuvent se chevaucher sur le diagramme d'impédance, comme le transfert des anions et la réaction surfacique combinée ou non avec la diffusion des gaz, car ils ont des fréquences caractéristiques proches. Le circuit équivalent peut changer s'il représente une contribution seule ou s'il représente une combinaison de contributions. Par exemple la diffusion des anions dans l'électrode est représentée plutôt par un élément de Warburg, alors que si elle est combinée à la réaction surfacique, un élément de Gerisher est préféré.

Tableau 1-4 : Caractéristiques principales de chaque contribution

Contribution	Circuit équivalent	Fréquence caractéristique	$E_{a,R}$	C ou $E_{a,t}$	Référence
Électrolyte	R	>1kHz	0.55-0.96 eV	-	[116][117][121] [124][126][127] [128]
Électrode/électrolyte Transfer des anions	R//C	600°C 100 Hz (disparait T élevé)	0,81-1,55 eV	40 µF.cm^{-2}	[124][129] [127][130]
Électrode/collecteur	R//C	Négligeable			
Diffusion à la surface de l'électrode	Warburg	1-10 Hz	0,8-1,4 eV	-	[118][129]
	Gerisher	0,1-100 Hz	0,93-1,79 eV	0,59-1,12 eV	[121][130][131]
Réaction Surface Absorption, dissociation, transfert de charge	R//C	10-100 mHz	0,85-1,58 eV	1-10 mF.cm^{-2}	[124][129][127]
	Warburg ou Gerisher + R//C	10-100 Hz	0,8-1,6 eV	1 F.cm^{-2}	[118][120]
Diffusion des gaz + électrode	Jamais visible seul				

Chacune de ces contributions est sensible à une ou plusieurs variations de paramètres. Ces différentes influences sont regroupées dans le Tableau 1-5. A surfaces d'électrodes constantes, la contribution de l'électrolyte augmente avec l'épaisseur de celui-ci. La contribution due au transfert d'anions dépend de la nature de l'interface électrode/électrolyte et de la présence ou non d'une couche d'interface. La diffusion à travers l'électrode dépend de l'épaisseur de celle-ci, la réaction à l'interface et la diffusion des gaz dépendent de la variation de Po_2.

Tableau 1-5 : Paramètres influençant chaque contribution

Phénomène physique	Paramètres influents
Électrolyte	Epaisseur de l'électrolyte
Électrode/électrolyte	Nature de l'interface, présence d'une couche interfaciale
Diffusion anions dans l'électrode	Epaisseur de l'électrode
Réaction de Surface	Variation en Po_2^{-n} 0,2<n<0,5
Diffusion des gaz	Porosité et épaisseur de l'électrode, variation en Po_2^{-n} n=1

L'influence de Po_2 est une information importante car elle permet de différencier plusieurs contributions les unes des autres et de connaître le mécanisme mis en jeu. En effet les lois de type $R^{-1} \propto Po_2^{-n}$ sont souvent observées. Selon la valeur de n, différentes informations peuvent être déduites, par exemple la nature du phénomène prédominant et limitant la réaction de surface [118][119][132] :

- n = 1 → diffusion des gaz ;
- n = 0,5 →adsorption/dissociation de O_2 ;
- n = 0,25 →Transfert de charge et échange surfacique à l'interface électrode/gaz.

La contribution des gaz peut varier en changeant le gaz vecteur. Dans l'air, le gaz vecteur est l'azote et l'oxygène diffuse dans ce gaz. Si l'azote est remplacé par de l'hélium, qui est un élément plus petit, O_2 diffuse plus vite ce qui réduit la contribution de diffusion dans le gaz. Au contraire si l'azote est remplacé par de l'argon, qui est plus volumineux, l'oxygène y diffuse moins vite ce qui augmente cette même contribution.

d) Influence de la polarisation sur $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

La polarisation de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ a une influence sur les diagrammes d'impédance et donc sur les propriétés du matériau. La Figure 1-27 montre les effets de la polarisation cathodique (mode pile) sur les diagrammes d'impédance. Ces effets ne sont visibles qu'à température relativement basse (500°C), les courbes à 800°C se superposant. En effet, avec la polarisation cathodique, des lacunes sont créées dans l'électrode ce qui augmente la conductivité et le nombre de sites libres pour l'oxygène. Cela améliore les performances et diminue la résistance de polarisation de l'électrode. Lorsque la température augmente, cela crée aussi des lacunes mais en quantité bien plus importante. L'effet de la température est ainsi prédominant par rapport à l'effet de la polarisation [128] à 800°C.

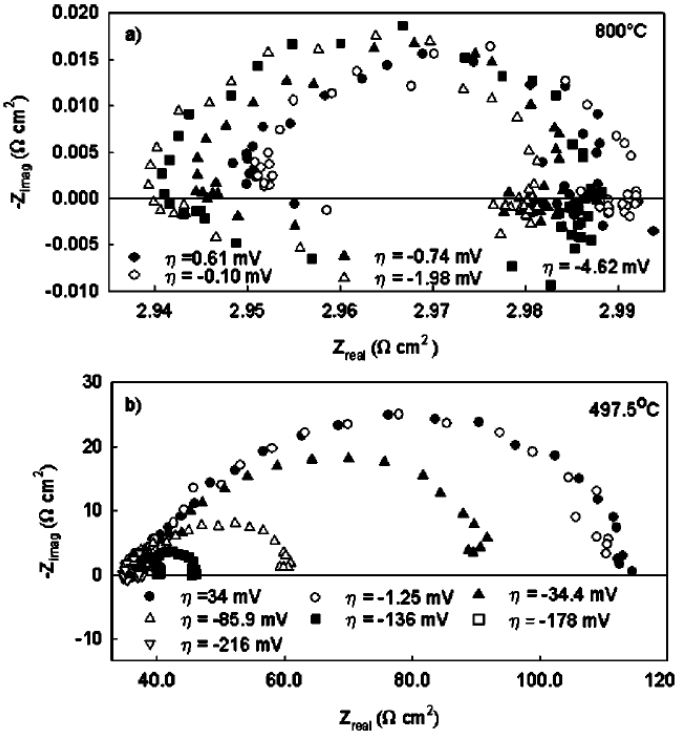


Figure 1-27 : Diagrammes d'impédance de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ avec différentes polarisations cathodiques (mode pile) à 800°C et 500°C [128]

La polarisation de l'électrode a aussi une influence sur les différentes contributions. F.S. Baumann [124] a étudié l'effet de la polarisation sur des microélectrodes ($La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$). Il étudie cette influence sur R_s (résistance de l'électrolyte), R_{chem} (résistance de la réaction surfacique), R_{ti} (résistance du transfert des anions de l'électrode à l'électrolyte), C_{ti} et C_{chem} (les capacités associées respectivement à R_{ti} et R_{chem}) visibles sur la Figure 1-26.

La résistance de l'interface électrode/électrolyte pour l'échange des anions R_{ti} est multipliée par 10 avec une polarisation anodique de 200 mV (mode EHT) et divisée par 10 avec une polarisation cathodique identique (mode pile). Cette résistance est liée à la concentration des lacunes dans le matériau. Une polarisation positive augmente le nombre de lacunes dans le matériau et, inversement, avec une polarisation négative où les lacunes sont occupées par une plus forte concentration d'ions O^{2-}. En revanche, la résistance liée à la réaction à la surface de l'électrode R_{chem} diminue quelle que soit la polarisation (cathodique ou anodique). A forte polarisation anodique, celle-ci devient du même ordre de grandeur que R_{ti} alors qu'elle était

1000 fois supérieure sans polarisation. Enfin, la résistance de l'électrolyte, $R_{s,}$ augmente uniquement à forte polarisation cathodique.

C_{ti} augmente avec la polarisation anodique (mode EHT) et diminue avec la polarisation cathodique (mode pile) alors que C_{chem} a le comportement inverse, indiquant un changement dans les stœchiométries de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ définissant cette capacité.

Cependant, la Figure 1-28 montre qu'à haute température (700 °C) une polarisation négative n'a pas d'effet sur la résistance totale. Les différents effets, négatif sur R_s et positif sur R_{chem} et R_{ti}, se compensent.

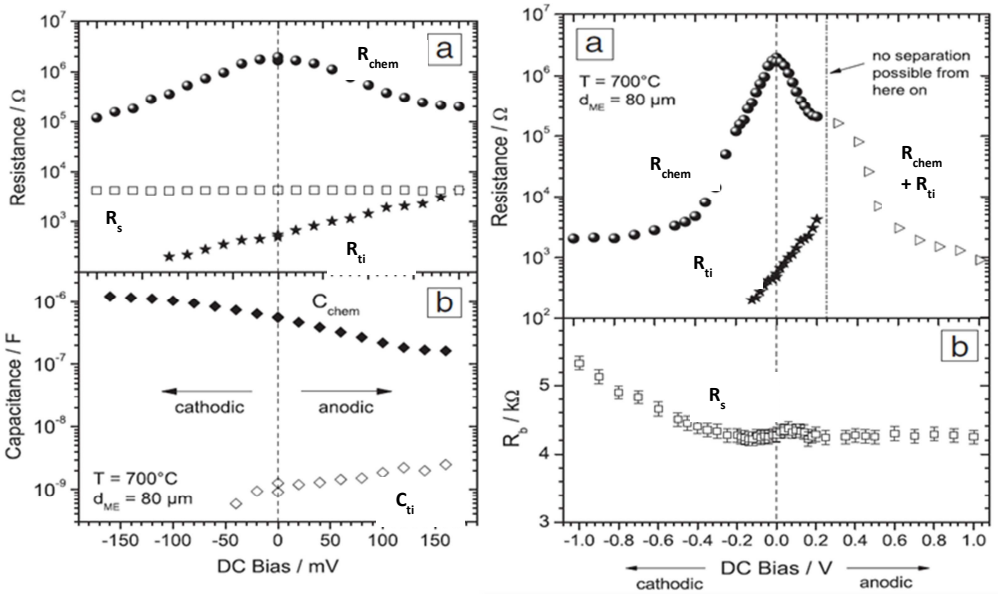


Figure 1-28 R_S, R_{ti}, R_{chem} C_{ti} et C_{chem} pour $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ en fonction de la polarisation [124]

La recherche concernant l'EHT est très active ces dernières années. Cependant, la production d'hydrogène sous pression et à haute température a peu fait l'objet d'étude car son intérêt est récent. Le comportement électrochimique des électrodes sous pression, par exemple, n'a jamais été détaillé. Cela est vrai aussi bien pour les études expérimentales que pour les approches modélistiques. L'étude de cette thèse prend place dans ce contexte. Les prochains chapitres décrivent la simulation d'électrodes sous pression, dont les modèles ont été inspirés de ceux présentés dans le chapitre 1B. Les deux derniers chapitres de la thèse présentent, l'étude expérimentale de l'électrode à oxygène sous pression dont le comportement peut être comparé aux modèles d'électrodes comme le modèle ALS.

Chapitre 2 Modélisation des demi-cellules d'EHT sous pression

2.1 Problématique et justification du modèle

Le projet Aphrodite (2011-2014) financé par l'ANR dans lequel s'inscrit cette thèse a pour mission d'étudier les effets de la pression sur l'EHT. Cette thèse a pour but spécifique d'étudier l'influence de la pression sur les mécanismes électrochimiques. Dans le cadre de ce projet, le choix a été fait de mener parallèlement une étude expérimentale et une étude par modélisation.

L'objectif principal de la thèse est de mettre en évidence l'effet de la pression sur les performances de la cellule et sur les dégradations de celle-ci. Nous décomposerons l'approche modélistique par deux modèles, l'un concernant le compartiment anodique (électrode à oxygène) et l'autre le compartiment cathodique (électrode à hydrogène). Cette démarche est liée également à la simplification expérimentale qui a dû être réalisée, portant dorénavant sur des cellules symétriques exposées à une seule atmosphère et non deux comme dans des conditions réelles de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse. Les cellules seront constituées d'un électrolyte support commercial et de deux électrodes identiques. Ainsi, une des électrodes fonctionnera en mode pile à combustible, et la deuxième en mode électrolyseur. Une troisième électrode de platine sera ajoutée en périphérie, comme électrode de référence. Nous reviendrons plus en détails sur la description des cellules, des procédures expérimentales et les difficultés rencontrées dans le chapitre 5.

Les modèles électrochimiques doivent prendre en compte le transport des porteurs de charge dans les matériaux et le transport des espèces dans le gaz ainsi que la réaction électrochimique. Les différents choix qui ont permis de mettre en place ces modèles et la description de ceux-ci sont décrits dans ce chapitre 2.

2.2 Hypothèses

Dans ce modèle, certaines hypothèses sont posées pour permettre de le simplifier, de réduire la complexité des calculs et de s'affranchir de certaines inconnues :

- les aspects thermiques ne sont pas pris en compte et le système est considéré comme isotherme et adiabatique. Cette hypothèse permet de réduire le temps de calcul même si J. Laurencin a montré que la thermique ne peut être totalement négligée à haute densité de courant [84] ;
- la conductivité des matériaux ne dépend que de la température et non de la pression, ainsi YSZ est considéré comme un électrolyte stable dans cette gamme de P_{O_2} [7], et une partie de cette hypothèse sera confirmée expérimentalement dans le chapitre 6 ;
- les matériaux ne se dégradent pas dans ces gammes de pression et de température, ni sur le plan mécanique, chimique ou structural. Cette hypothèse est à relier à l'hypothèse précédente ;
- la réaction électrochimique n'est limitée que par le transfert de charge ce qui permet de réduire la description de la cinétique de réaction à l'équation de Butler-Volmer, le chapitre 6 apportera quelques indices sur le détail de la réaction électrochimique et son influence avec la pression du côté oxygène ;
- la longeure des TPBs et leur nombre sont considérés constants quelle que soit la microstructure et les différents paramètres microstructuraux sont indépendants les uns des autres. Pour pouvoir relier tous ces paramètres entre eux il faudrait développer un micro-modèle. L'utilisation de COMSOL Multiphysics® seul ne permet pas le développement de ce micro-modèle ;
- l'équation d'état des gaz est celle des gaz parfaits. En effet, dans la gamme de pression étudiée, le comportement des gaz est proche de celui d'un gaz parfait [133] ;
- par convention, les courants anodiques sont positifs et les courants cathodiques sont négatifs.

2.3 Description de la géométrie

a) Description d'une demi-cellule d'électrolyse

Les cellules modélisées sont des cellules symétriques avec une électrode de référence. La cellule symétrique avec électrodes à oxygène est schématisée dans la Figure 2-1. Expérimentalement, les potentiels sont imposés ou mesurés entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (Ref) et le courant circule entre la contre électrode (CE) et l'ET. Selon le courant imposé à l'ET, celle-ci fonctionne en mode pile à combustible ou électrolyseur. Dans le cas de notre étude, elle sera exclusivement en mode électrolyseur.

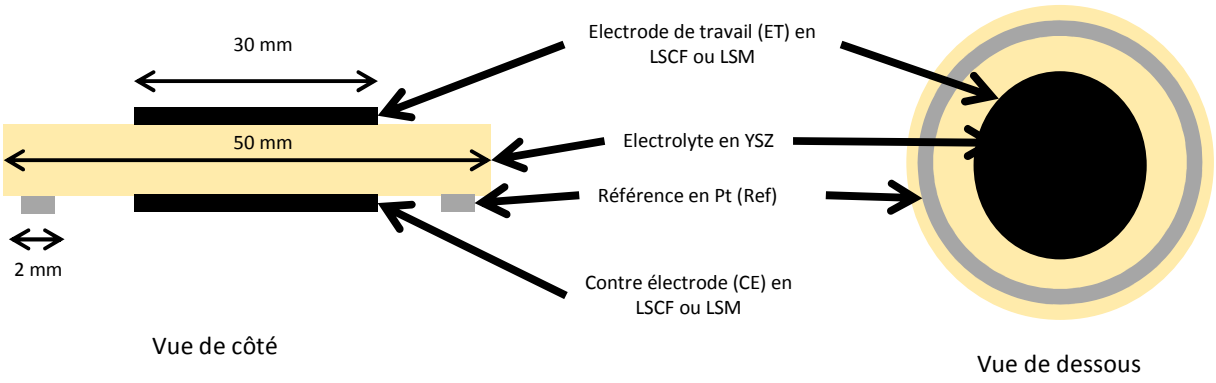


Figure 2-1 : Représentation schématique d'une cellule avec électrodes à oxygène symétriques et électrode de référence annulaire

Dans le modèle, trois couches sont à considérer : une couche dense (l'électrolyte support), une couche poreuse (l'électrode) et la couche de gaz en contact avec l'électrode. Cette couche de gaz permet l'échange des espèces gazeuses qui interviennent dans la réaction électrochimique et permet d'intégrer une entrée et une sortie de gaz. La contre-électrode n'est pas modélisée.

b) Description 2D axisymétrique

Le nombre de dimensions dans lequel est décrit le modèle est important. Un modèle en 1D permet d'étudier les performances générales de la cellule et de faire un bilan énergétique. Pour étudier le comportement des gaz dans l'électrode et le canal de gaz, un modèle 2D ou 3D est nécessaire. En 2D un seul plan peut être privilégié. Un modèle 3D serait plus complet mais exige de très grandes ressources en calcul.

Ainsi, nous avons retenu la description 2D, en considérant une configuration axisymétrique, avec pour axe de symétrie le centre de la cellule. Ainsi, à partir d'un rayon, toute la cellule pourra être reconstituée par le modèle. Les coordonnées utilisées sont les coordonnées cylindriques (r, θ, z), comme illustré sur la Figure 2-2a. Cette représentation 2D axisymétrique permet de représenter une cellule en 3D mais avec des ressources en calcul moins importantes. Elle est particulièrement bien adaptée aux cellules circulaires.

Il est à noter que la distribution des gaz doit également respecter cette symétrie axiale. L'introduction des gaz au centre et leur récupération à la périphérie comme décrit dans la Figure 2-2b est permise par cette symétrie. En revanche, en considérant des entrées circulaires réparties à la surface de la cellule (Figure 2-2c), la symétrie n'est plus respectée.

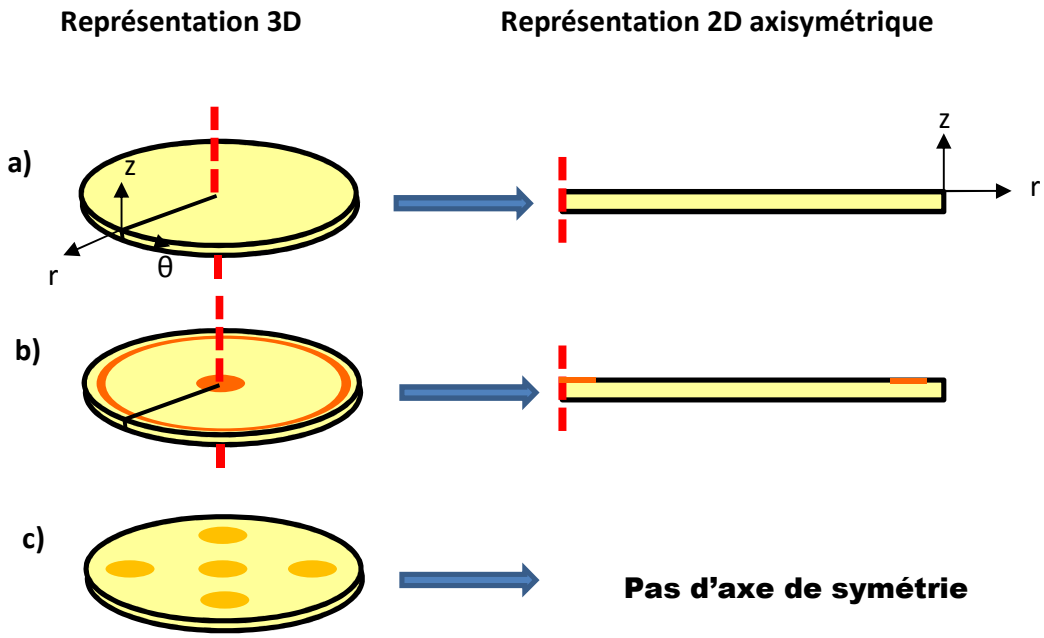


Figure 2-2 : Représentation schématique a) d'une cellule circulaire en 3D puis en 2D avec un axe de symétrie et les coordonnées cylindriques, b) avec entrées et sorties de gaz à la surface respectant la symétrie et c) ne respectant pas la symétrie

c) Description géométrique des trois domaines

Dans la suite de ce chapitre, nous distinguerons trois domaines dans les demi-cellules comme représentés dans la Figure 2-3 : l'électrolyte, l'électrode à oxygène et à hydrogène selon le compartiment modélisé et le canal de gaz. Dans une configuration 3D, ces domaines sont des disques de rayon $r_{cellule}$ de 15 mm. Avec la représentation 2D axisymétrique utilisée pour la simulation, les disques deviennent des rectangles de longueur $r_{cellule}$. La hauteur de ces domaines $h_{électrolyte}$, $h_{électrode}$ *et* h_{canal} sont des paramètres qui varient dans l'étude paramétrique et seront détaillés dans les chapitres 3 et 4. Les coordonnées utilisées sont les coordonnées cylindriques (r,θ,z). Tous les paramètres et les résultats sont indépendants de la coordonnée angulaire θ dans cette représentation axisymétrique. Chacun de ces domaines a des propriétés physiques différentes et leurs frontières ont des conditions limites propres. Les propriétés, les lois physiques, les conditions limites et les conditions initiales appliquées à chacun de ces domaines sont décrites dans les paragraphes suivants.

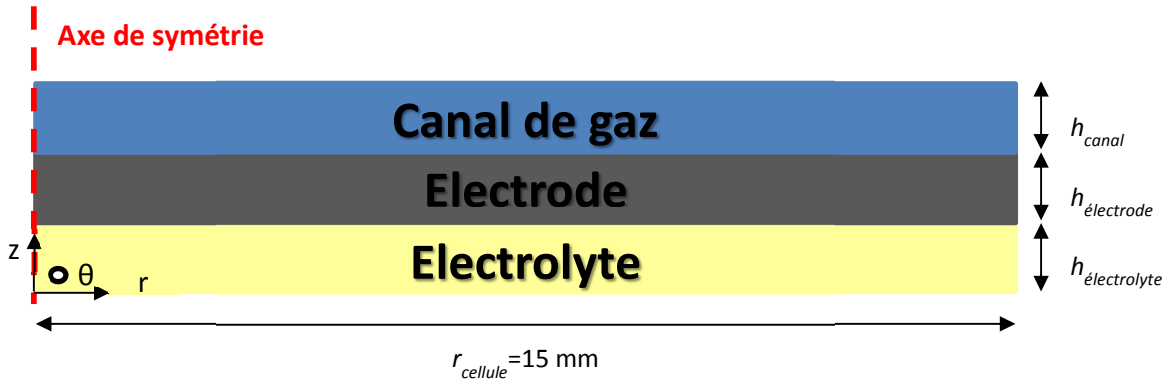


Figure 2-3 : schéma des trois domaines formant le modèle de demi-cellule dans la représentation 2D axisymétrique

2.4 Description des lois physiques utilisées

Les lois physiques appliquées sont décrites domaine par domaine. L'électrode et l'électrolyte sont les domaines conducteurs électriques, l'électrode et le canal de gaz sont les domaines où les aspects fluidiques s'appliquent étant donnée la présence de gaz. Enfin l'électrode est le domaine où a lieu la réaction électrochimique. Les échanges thermiques ne sont pas représentés dans cette simulation.

a) Electrolyte

Le domaine de l'électrolyte représente l'électrolyte en 3YSZ (zircone dopée à 3 % d'yttrium) des cellules symétriques étudiées expérimentalement. Cet électrolyte est dense, imperméable aux gaz et conducteur ionique. Son rôle est de conduire les ions oxyde O^{2-} d'une électrode à une autre (la deuxième électrode n'est pas représentée dans ce modèle), tout en bloquant le passage des électrons et du gaz.

Lois physiques :

Ce domaine est composé de 3YSZ dense. De ce fait les aspects fluidiques ne sont pas considérés. Aucune réaction électrochimique n'a lieu au sein du matériau. La seule loi physique dans ce domaine est la loi d'Ohm pour décrire la circulation des ions oxyde qui s'écrit :

$$j_{o^{2-}} = \sigma_{3YSZ} \frac{d\varphi_{O^{2-}}}{dz} \qquad \text{Eq. 2-1}$$

Propriétés des matériaux :

Nous considérons le cas idéal d'un matériau dense. Ainsi sa conductivité effective correspond à sa conductivité intrinsèque. C'est le seul paramètre à renseigner pour ce domaine. La conductivité ionique de 3YSZ dépend de la température T mais pas de la pression, en particulier, de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} (par définition de l'électrolyte conducteur par les ions oxyde). L'expression de cette conductivité est [7] :

$$\sigma_{3YSZ} = 45exp(-69837/RT)\ en\ S.cm^{-1} \qquad \text{Eq. 2-2}$$

Conditions limites :

Les frontières sont identifiées et numérotées sur la Figure 2-4 pour le domaine « électrolyte ». Les conditions aux limites associées sont les suivantes :

Frontière 1 : frontière inférieure de la demi-cellule et de l'électrolyte. Il n'y a pas de gaz ni de courant électronique. Un potentiel électrique nul est imposé à cette frontière. Elle laisse passer le courant ionique qui n'est pas imposé.

Frontière 2 : interface électrode/électrolyte, frontière entre un domaine imperméable (électrolyte) et un domaine perméable (électrode). Il n'y a donc pas de flux de gaz. Elle laisse passer les ions oxyde mais pas les électrons et elle assure la continuité du potentiel.

Frontière 3 : mur imperméable aux gaz et isolant électriquement.

Frontière 4 : axe de symétrie de la cellule

Les conditions aux limites pour chaque frontière sont regroupées dans le Tableau 2-2

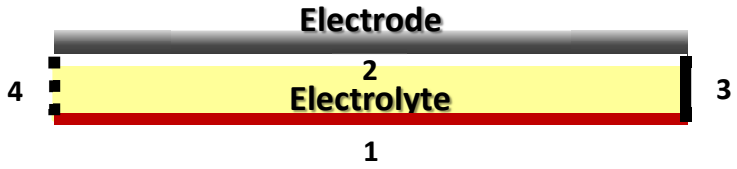


Figure 2-4 : numérotation des frontières dans le domaine électrolyte

b) Electrodes à oxygène et à hydrogène

Le domaine de l'électrode est le domaine le plus complexe. Il présente deux sous-domaines : le gaz et le matériau d'électrode. Ce dernier est poreux et à la fois conducteur ionique et électronique. Sa surface est le lieu des réactions électrochimiques. Dans ce domaine sont décrits les différents flux des porteurs de charges, la réaction électrochimique et les déplacements de matière dans le gaz. La constitution des matériaux et la réaction électrochimique sont différentes selon s'il s'agit de l'électrode à hydrogène ou à oxygène.

Dans le cas de l'électrode à oxygène, la réaction d'oxydation des ions oxyde est considérée:

$$2O^{2-} \leftrightarrow O_2 + 4e^- \qquad \text{Eq. 2-3}$$

L'électrode est constituée d'un MIEC, LSCF de composition $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$. Dans la suite de ce manuscrit LSCF fait référence à cette composition spécifique.

Dans l'électrode à hydrogène, la réaction de réduction de l'eau a lieu :

$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-} \qquad \text{Eq. 2-4}$$

Cette électrode est constituée d'un cermet (composite céramique-métal) composé de deux matériaux, l'un conducteur ionique, 8YSZ et l'un conducteur électronique, le nickel.

Lois physiques :

Trois groupes d'équations sont utilisés dans ce domaine : le transport de charges et la réaction électrochimique, la diffusion dans le gaz et le déplacement du gaz.

L'équation décrivant l'évolution de la tension de la cellule électrochimique en fonction de la densité de courant a été décrite dans le chapitre 1 (Eq. 1-6). Elle est la somme d'une tension réversible et de surtensions. Pour rappel, la tension réversible est la tension minimale à partir de laquelle la réaction électrochimique a lieu.

Dans le cas d'une demi-cellule, elle est pour le côté O_2 :

$$E_{eq}^{O_2} = E^0_{O_2/O^{2-}} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{P_{O_2}^{0,5}}{P^{0^{0,5}}}\right) \qquad \text{Eq. 2-5}$$

Et pour le côté H_2 :

$$E_{eq}^{H_2} = E^0_{H_2O/H_2} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \qquad \text{Eq. 2-6}$$

La surtension ohmique est calculée à partir de la loi d'Ohm. Les électrodes sont des milieux à la fois conducteurs ioniques et électroniques. Pour chacun des porteurs de charges, la loi d'Ohm s'applique selon les Eq. 2-7 et Eq. 2-8 :

$$j_{o^{2-}} = \sigma^{eff}_{LSCF\ ou\ 8YSZ} \frac{d\varphi_{O^{2-}}}{dz}$$ Eq. 2-7

$$j_{e^{-}} = \sigma^{eff}_{LSCF\ ou\ Ni} \frac{d\varphi_{e^{-}}}{dz}$$ Eq. 2-8

La réaction cinétique électrochimique est modélisée par la relation de Butler-Volmer, prenant en compte les concentrations des réactifs pour les deux électrodes (Eq. 1-13). Dans cette relation le transfert de charge est considéré comme étant le seul phénomène limitant jusqu'au moment où l'approvisionnement d'un des réactifs le devient. Cette relation permet de relier les surtensions d'activation et de concentration au courant électrique.

Les gaz transportent les différents réactifs jusqu'aux sites réactionnels. Les différents composés du gaz diffusent dans l'électrode. Pour prendre en compte la diffusion de Knudsen et la diffusion moléculaire coexistant dans ce milieu poreux, le choix a été fait d'utiliser le DGM (Dusty Gas Model) présenté dans le premier chapitre (Eq. 1-33). Ce modèle est le plus utilisé pour la description de la diffusion dans les électrodes de SOFC ou SOEC. Malgré sa remise en cause récente par Todd & Young [74,75], il reste plus simple à mettre en œuvre et est moins gourmand en capacité de calcul. De plus, il existe un bon accord entre les calculs prenant en compte la DGM et les résultats expérimentaux [82].

La vitesse du gaz est calculée par les équations de Stokes-Brinkmann (Eq. 1-44). Celles-ci, proches des équations de Navier-Stokes, permettent de prendre en compte la faible perméabilité de l'électrode. Elles permettent aussi d'assurer la continuité avec les équations de Navier-Stokes considérées dans le canal de gaz.

<u>Propriétés des matériaux :</u>

Un grand nombre de propriétés est utilisé dans les différentes équations décrites précédemment.

La géométrie interne de l'électrode est décrite par la porosité, la tortuosité, la taille des grains et la proportion de chacun des matériaux dans le cas de l'électrode à hydrogène. Ces données sont regroupées dans le Tableau 2-1. La plupart des données sont tirées de la littérature ou sont les valeurs données par le fabricant de cellules électrochimiques commerciales. La taille des pores est reliée à la taille des grains par l'Eq. 2-9 [111] **:**

$$d_p = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_g \qquad \text{Eq. 2-9}$$

Tableau 2-1 : Paramètres utilisées dans le modèle pour les électrodes

Propriété	Electrode O_2 (LSCF)	Electrode H_2 (Ni/YSZ)	Référence
Géométrie			
d_g (µm)	1	1	Cellule commerciale
Φ	1	0,5/0,5	Cellule commerciale
Cinétique électrochimique			
A_{j0} ($A.cm^{-2}$)	$5x10^5$	$1,26x10^7$	[84]
$E_{a,j0}$ ($kJ.mol^{-1}$)	128	120	
m_i	0	1/1	
α	0,5	0,5	Estimation
n	4	2	Eq. 2-3 et Eq. 2-4
Diffusion			
k_d ($Pa.m^2.s^{-1}$)	$3.16x10^{-8}$	$3.16x10^{-8}$	[134]
V	N_2 : $17,9x10^{-6}$ $O2$: $16,6x10^{-6}$	H_2 : $7,07x10^{-6}$ H_2O : $12,7x10^{-6}$	

La loi d'Ohm dépend des conductivités ioniques et électroniques des matériaux. Elles dépendent de la température en suivant différentes lois selon qu'il s'agisse de semi-conducteurs ou de métaux.

La conductivité ionique de 8YSZ suit une loi d'Arrhenius (Eq. 2-10) ce qui est classique pour un matériau semi-conducteur [72] :

$$\sigma_{8YSZ} = 466exp(-82616/RT)\ en\ S.cm^{-1} \qquad \text{Eq. 2-10}$$

La conductivité électronique du nickel suit une loi classique pour un conducteur métallique [135] :

$$\sigma_{Ni} = \frac{1}{4 \times 10^{-8} T - 6 \times 10^{-6}} \; en \; S.cm^{-1} \qquad \text{Eq. 2-11}$$

Le matériau de l'électrode à oxygène, LSCF, est à la fois conducteur ionique et électronique. Sa conductivité ionique suit la loi d'Arrhenius (Eq. 2-12) [11] alors que sa conductivité électronique peut être considérée constante dans la gamme de température considérée [12].

$$\sigma_{\mathrm{LSCF,i}} = 76101 exp(-120810/RT) \; S.cm^{-1} \qquad \text{Eq. 2-12}$$

$$\sigma_{\mathrm{LSCF,e}} = 215.48 \, S.cm^{-1} \qquad \text{Eq. 2-13}$$

Contrairement à l'électrolyte, les matériaux d'électrode sont poreux, et la porosité n'est pas conductrice. De fait, il faut corriger les valeurs de conductivité intrinsèque et prendre en compte la conductivité effective.

Dans le cas de l'électrode à oxygène, le matériau est un oxyde monophasé conducteur mixte. Seule la porosité est à considérer pour calculer la conductivité effective, suivant l'Eq. 2-14. Dans le cas de l'électrode à hydrogène, elle est non seulement poreuse, mais de plus elle est biphasée car constituée de 8YSZ conducteur purement ionique dans ces conditions et de nickel conducteur purement électronique. La conductivité effective de chaque porteur de charge est à calculer, en considérant en plus de la porosité, la proportion de la phase associée au porteur. Ainsi, la formule de Bruggeman est la plus adaptée (Eq. 2-15).

$$\sigma_{LSCF}^{eff} = \frac{(1-\varepsilon)}{\tau} \sigma^{eff} \qquad \text{Eq. 2-14}$$

$$\sigma_{Ni \; ou \; 8YSZ}^{eff} = \Phi_{Ni \; ou \; 8YSZ} \frac{(1-\varepsilon)}{\tau} \sigma_{Ni \; ou \; 8YSZ}^{eff} \qquad \text{Eq. 2-15}$$

Dans l'expression de la loi de Butler-Volmer, qui décrit la cinétique de la réaction électrochimique, sont présents le nombre d'électrons *n*, la densité de courant d'échange j_0, et le coefficient de transfert α. Ce dernier est généralement proche de 0,5 [108]. Le nombre d'électrons échangés dépend de la réaction électrochimique. Il vaut 2 pour la réduction de l'eau et 4 dans l'oxydation des ions oxyde conformément aux Eq. 2-3 et Eq. 2-4. Le courant d'échange dépend de la température (en suivant une loi de type Arrhenius) et de la concentration des réactifs aux sites réactionnels. Le calcul des courants d'échange est de la forme [84]:

$$j_0 = A_{j0}\left(\prod y_i^{TPB^{m_i}}\right)\exp\left(-E_{a,j0}/RT\right) \qquad \text{Eq. 2-16}$$

Les différentes valeurs des paramètres cinétiques sont celles du Tableau 2-1.

Le courant et la production ou la consommation d'espèces sont reliés grâce à la loi de Faraday suivante :

$$R_i = \frac{jM_i\nu_i}{nF} \qquad \text{Eq. 2-17}$$

L'équation du DGM fait intervenir deux coefficients de diffusion différents présentés dans le chapitre précédent. Le coefficient de diffusion de Knudsen est propre à chaque espèce et dépend de la géométrie de l'électrode et de la masse molaire de l'espèce (Eq. 2-19). Le coefficient de diffusion moléculaire est calculé grâce à l'expression empirique de l'Eq. 2-18. Les données empiriques associées sont regroupées dans le Tableau 2-1.

Ce coefficient est le même pour les deux composés de chaque gaz. Les coefficients de diffusion doivent être corrigés pour prendre en compte la microstructure de l'électrode. En effet, le gaz ne prend pas place dans toute l'électrode mais seulement dans les porosités. Les espèces ne peuvent pas diffuser dans toutes les directions et sont contraintes à la tortuosité des pores. Ainsi, les coefficients de diffusion effectifs sont calculés grâce à l'Eq. 2-20.

$$D_{ij} = \frac{3{,}16\times10^{-8}T^{1.75}}{PM_{i,j}^{1/2}\left(V_i^{1/3}+V_j^{1/3}\right)^2} \text{ avec } M_{ij} = 2\Big/\left(\frac{1}{M_i}+\frac{1}{M_j}\right)$$ Eq. 2-18

$$D_{i,K} = d_p\frac{\varepsilon}{3\tau}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$ Eq. 2-19

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau}D_{ij}$$ Eq. 2-20

Enfin la loi de Stokes-Brinkman utilise d'une part les données rhéologiques du gaz mais aussi la perméabilité de l'électrode. Elle est calculée grâce à la loi de Kozeny-Carman (Eq. 1-45). Elle dépend de la microstructure de l'électrode. La perméabilité augmente avec la porosité et inversement avec la tortuosité.

La viscosité est un facteur difficile à estimer en fonction de la température et de la pression. Dans le cas de l'électrode à oxygène, le transport de matière se fait essentiellement grâce à la convection du gaz induite par les surpressions dans l'électrode. La viscosité a donc un rôle important. Il a été décidé de corréler la viscosité du gaz avec la température et la pression. Des lois empiriques ont été utilisées à cet effet. Pour relier la viscosité et la température, la méthode de Yoon-Thodos (Eq. 2-21**)** est retenue, puis la méthode Jossi-Stiel-Thodos pour corriger l'effet de la pression (Eq. 2-23).

Méthode de Yoon-Thodos [136] :

$$\eta^0 = \frac{46.1Tr^{0,618} - 20{,}4exp(-O,049T_r) + 19{,}4exp(-4{,}058T_r) + 1}{2{,}173424\times10^{11}(T_c)^{1/6}(M)^{-1}(P_c)^{-2/3}}$$ Eq. 2-21

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$ Eq. 2-22

Méthode de Jossi-Stiel-Thodos [136] :

$$[(\eta - \eta^0)\xi + 1]^{1/4} = 1{,}030 + 0{,}23364\rho_r + 0{,}58533\rho_r^2 - 0{,}40758\rho_r^3 + 0{,}093324\rho_r^4 \quad \text{Eq. 2-23}$$

$$\xi = 2173{,}4(T_c)^{1/6}(M)^{-1/2}(P_c)^{-2/3} \quad \text{Eq. 2-24}$$

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \text{Eq. 2-25}$$

Pour calculer ces viscosités il faut connaître les constantes critiques du gaz. Or ce gaz est un mélange, ce qui rend difficile l'estimation de sa viscosité. Néanmoins, pour pouvoir s'approcher des valeurs expérimentales, la règle de Kay est appliquée (Eq. 2-26 à Eq. 2-29). Cette méthode, bien qu'imparfaite, permet d'approximer le comportement du gaz sous pression.

$$T_{c,m} = \sum T_{c,i} \quad \text{Eq. 2-26}$$

$$Z_{c,m} = \sum Z_{c,i} \quad \text{Eq. 2-27}$$

$$P_{c,m} = \sum P_{c,i} \quad \text{Eq. 2-28}$$

$$\rho_{c,m} = \frac{P_{c,m}}{Z_{c,m} R T_{c,m}} \quad \text{Eq. 2-29}$$

Du côté hydrogène, les deux méthodes présentées précédemment ne s'appliquent plus car H_2O est un gaz polaire. Cependant, comme la connaissance de la valeur exacte de la viscosité est moins importante (le chapitre 3 confirme que le transport de matière se fait grâce à la diffusion dans cette électrode), elle est considérée constante.

Conditions limites :

La Figure 2-5 représente le numéro des frontières du domaine « électrode ». Les conditions aux limites pour chacune de ces frontières sont :

Frontière 5 : limite entre l'électrode et le canal de gaz. Elle permet donc au gaz de passer avec la continuité des flux entre les deux domaines. Elle marque la fin des domaines conducteurs (ionique et électronique). Les collecteurs de courant sont modélisés à cette

frontière. Le passage d'un courant peut être imposé. Les courbes de polarisation présentées dans les chapitres 3 et 4 présentent le potentiel électrique calculé à cette frontière en fonction de la densité de courant imposée.

Frontière 6 : axe de symétrie.

Frontière 7 : mur imperméable aux gaz et isolant électriquement.

Les conditions aux limites sont résumées dans le Tableau 2-2.

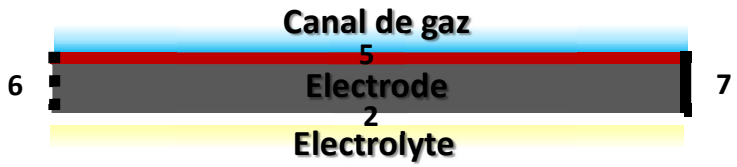


Figure 2-5 : numérotation des frontières dans le domaine électrode

c) Canal de gaz

Seul le gaz est présent dans ce domaine. Les lois utilisées dans l'électrode ne sont plus valables car ce domaine n'est pas un milieu poreux et la diffusion moléculaire est le seul mode de diffusion dans ce domaine. Le modèle de Stefan Maxwell (Eq. 1-32) est utilisé pour décrire la diffusion moléculaire des gaz. Concernant la convection, la perméabilité n'est plus limitante et les équations de Navier- Stokes s'appliquent.

Propriétés des gaz :

Les propriétés des gaz sont définies de façon identique à celles définies dans le domaine « électrode ». Les paramètres importants sont les entrées de gaz, le débit d'entrée, la composition du gaz et la pression de sortie. Ces deux paramètres varient selon l'étude paramétrique.

Conditions limites :

La Figure 2-6 représente le numéro des frontières du domaine « canal de gaz ». Les conditions aux limites pour chacune de ces frontières sont :

Frontière 8 : cette frontière alterne entre des parties imperméables aux gaz (8b) et des parties avec une vitesse d'entrée (8a) et une pression de sortie (8b) qui correspond à la pression de travail de la cellule (qui est la même que la pression initiale)

Frontière 9 : axe de symétrie de la cellule

Frontière 10 : mur imperméable aux gaz.

Toutes les conditions aux limites sont regroupées dans le Tableau 2-2.

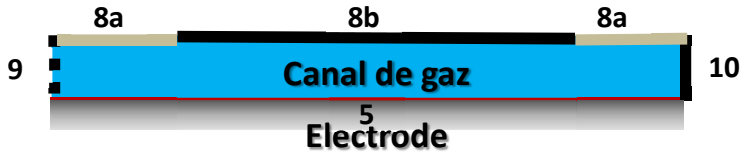


Figure 2-6 : numérotation des frontières dans le domaine canal de gaz

Tableau 2-2 : Conditions limites pour les différentes frontières

Domaine	Frontière	Transport d'espèce	Mouvement	Transport de charge
Electrolyte	1	zéro flux	mur-pas de glissement	ionique : flux électronique : zéro flux potentiel imposé
	2	zéro flux	mur-pas de glissement	ionique : flux électronique : zéro flux
	3		axe de symétrie	
	4	zéro flux	mur-pas de glissement	zéro flux
Electrode	5	flux	frontière ouverte	zéro flux courant imposé
	6		axe de symétrie	
	7	zéro flux	mur-pas de glissement	zéro flux
Canal de gaz	8a	entrée	vitesse d'entrée	zéro flux
	8b	zéro flux	mur-pas de glissement	zéro flux
	8c	sortie	pression de sortie	zéro flux
	9		axe de symétrie	
	10	zéro flux	mur-pas de glissement	zéro flux

d) Conditions initiales

Les conditions initiales sont imposées aux potentiels des domaines « électrode » et « électrolyte », à la composition du gaz et à son état dans les domaines électrode et canal de gaz. La cellule est considérée au repos initialement. Ensuite, les conditions limites imposées font évoluer l'état du modèle vers un état stationnaire. De ce fait, initialement, le potentiel dans l'électrode et l'électrolyte est homogène et nul. Le gaz dans le canal de gaz et dans l'électrode a une composition homogène correspondant à celle du gaz en entrée. Le gaz est au repos, c'est-à-dire qu'il a une vitesse nulle et est à la pression de travail de la cellule qui correspond à la pression à la sortie. Ce sont les seules conditions initiales imposées.

2.5 Résolution du calcul

Pour résoudre ce couplage d'équations en 2D avec des équations qui ne peuvent pas être résolues analytiquement comme les équations de Navier-Stokes, il faut utiliser une méthode de CFD. Le choix s'est porté sur le logiciel COMSOL multiphysics®. Il résout les équations couplées grâce à une méthode de calcul par éléments finis. Le résultat obtenu est une approximation du résultat réel.

Un maillage, qui définit la taille des éléments finis, est créé. Plus ce maillage est fin plus le résultat approximé est juste mais plus les temps de calcul sont longs. Dans notre géométrie les domaines sont fins et larges. Le maillage doit être assez fin pour que chaque domaine contienne au moins une dizaine d'éléments dans la hauteur. Le maillage est serré proche des murs (frontières 2, 7, 8b et 10) pour modéliser les conditions limites de manière précise. Un exemple de maillage utilisé pour un des modèles est représenté dans la Figure 2-7.

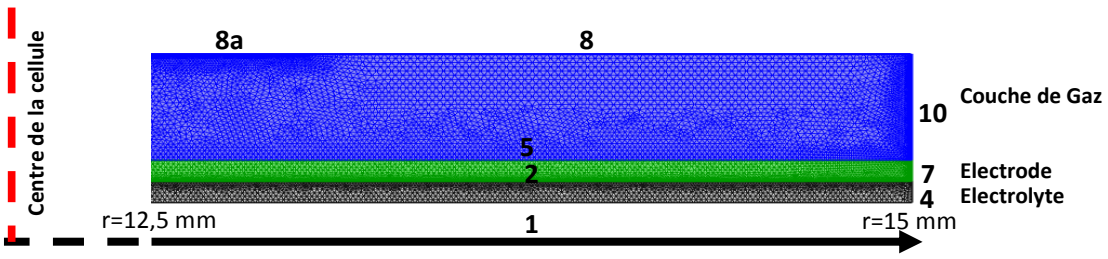


Figure 2-7 : Représentation du maillage à l'extérieur de la cellule entre r=12,5 mm et r=15 mm. Les numéros correspondent aux numéros des frontières.

2.6 Validation du modèle

La validation de ce modèle se fait à pression atmosphérique. Dans cette partie seront présentés la validation des courbes de polarisation par rapport à des courbes expérimentales. Ensuite dans les chapitres 3 et 4, le comportement des cellules modélisées permettra aussi de valider le modèle. Le modèle est bien sûr validé dans la limite des hypothèses exposées dans la partie 3.1. Il sera précisé dans les prochains chapitres lorsque ces limites seront dépassées.

a) Electrode à oxygène

La Figure 2-8 présente les courbes de polarisation de l'électrode à oxygène obtenues avec le modèle sur la cellule 1 du chapitre 4 et expérimentalement avec la cellule α du chapitre 5 et 6. Les deux courbes sont superposées pour j inférieures à 0,1 $A.cm^{-2}$. La courbe expérimentale présente de fortes surtensions et une densité de courant limite est atteinte à environ j=0,2 $A.cm^{-2}$. Ces surtensions correspondent aux surtensions de concentration de la contre-électrode fonctionnant en mode pile à combustible et qui manque d'oxygène. Les courbes expérimentales permettent donc de valider le modèle, à pression atmosphérique et pour des densités de courant inférieures à 0,2 $A.cm^{-2}$. Dans la suite, les courbes de polarisations modélisées atteignent 1,5 $A.cm^{-2}$. La validité du modèle pour des densités de courant plus élevées est extrapolée de ces résultats en considérant le cas d'une électrode de travail qui n'est pas limitée par la contre-électrode. Des expérimentations supplémentaires, dans lesquelles la circulation des gaz est améliorée à la contre électrode pourrait limiter la différence entre le modèle et manipulation.

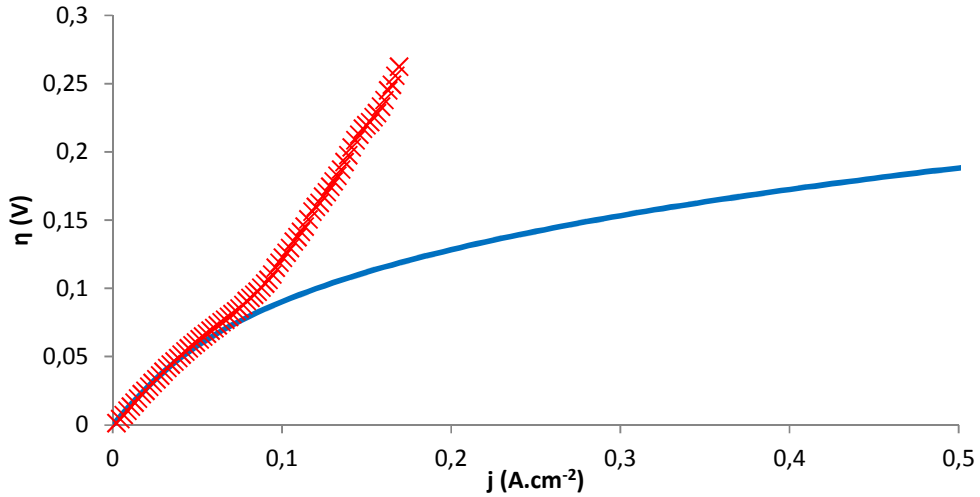


Figure 2-8 : Courbes de polarisation à 800 °C de l'électrode à oxygène expérimentale (X) et modélisée (–)

b) Electrode à hydrogène

La Figure 2-9 présente les surtensions d'électrode de la cellule A du chapitre 3 et d'une électrode expérimentale en Ni/8YSZ étudiée par K. Eguchi [137]. La comparaison des deux courbes permet de valider le comportement de la cellule à pression atmosphérique pour une densité de courant supérieure à -200 mA.cm^{-2}. Le choix de la valeur de j^0 est donc aussi validé. Cependant cette validation ne concerne pas les courants élevés. L'apparition d'un courant limite est conforme aux observations expérimentales mais la valeur de celui-ci n'est pas calibrée quantitativement. De ce fait, l'étude des courants limite n'est, dans ce document, que qualitatif.

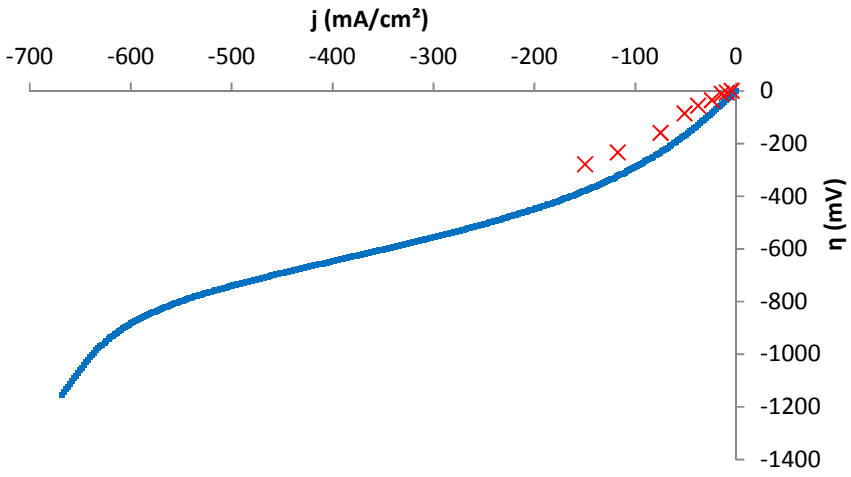


Figure 2-9 : Surtentions de l'électrode à hydrogène en Ni/8YSZ calculées par le modèle (–) et mesurées expérimentalement par K. Eguchi (X) [137] en fonction de la densité de courant

Chapitre 3 Etude paramétrique du fonctionnement de l'électrode à hydrogène sous pression

Dans ce chapitre, le modèle de demi-cellule côté hydrogène est utilisé pour étudier le comportement de l'électrode à hydrogène sous pression pour différents paramètres microstructuraux, épaisseurs des couches et températures. Ce modèle a été décrit dans le chapitre précédent. Les demi-cellules sont constituées d'un électrolyte, d'une électrode et d'une couche de gaz. L'entrée des gaz se situe au centre de la cellule et la sortie des gaz à l'extérieur de la cellule. Le débit d'entrée est de 12 NmL.mn^{-1}.cm^{-2} et la pression de travail souhaitée est imposée à la sortie. La demi-réaction électrochimique suivante a lieu dans l'électrode :

$$H_2O + 2e^- \underset{2\ ox}{\overset{1\ red}{\rightleftarrows}} H_2 + O^{2-} \qquad \text{Eq. 3-1}$$

Le sens 1 de réduction de la vapeur d'eau est représentatif d'un fonctionnement en mode électrolyseur.

L'électrode à hydrogène est constituée de deux couches comme dans les cellules de type électrode support commerciale : une couche fonctionnelle à l'interface avec l'électrolyte et une couche support à l'interface avec le canal de gaz. La couche fonctionnelle, fine, tortueuse et peu poreuse, est le lieu de la réaction électrochimique alors que la couche support, épaisse et poreuse, supporte mécaniquement la cellule et permet le passage du gaz et des électrons. Les deux couches sont constituées de 50 vol% de nickel et 50 vol% de 8YSZ. Une description schématique de la cellule est donnée dans la Figure 3-1.

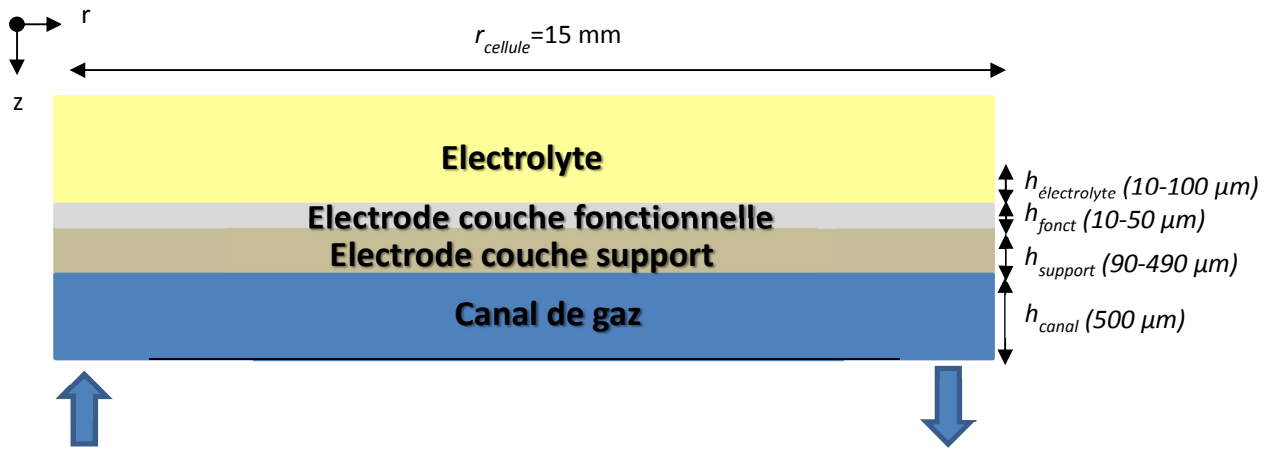


Figure 3-1 : représentation schématique du modèle de demi-cellule avec une électrode à hydrogène bicouche

3.1 Effet de la pression sur l'électrode à hydrogène

Cette partie présente l'effet de la pression sur la cellule A décrite dans le Tableau 3-1. Celle-ci reprend la configuration électrolyte support des cellules symétriques (configuration identique à l'étude du côté oxygène pour se rapprocher du cas expérimental). En revanche, l'électrode est épaisse, pour rendre compte de l'effet de la pression sur la circulation des gaz dans l'électrode. Cette demi-cellule servira de référence dans la suite de l'étude paramétrique. Les cellules étudiées dans les prochaines parties reprennent les mêmes paramètres que la cellule A sauf ceux spécifiés lors de leur description. La description de toutes les cellules est détaillée dans l'annexe A.

Tableau 3-1 : Description de la demi-cellule A utilisée pour étudier l'effet de la pression sur son fonctionnement et comme référence dans l'étude paramétrique

Epaisseur des couches		
$h_{electrolyte}$ (µm) h_{fonct} (µm) $h_{support}$ (µm)	100 10 90	Cellule commerciale électrode support Cellule commerciale électrolyte support
Microstructure		
ε_{fonct} $\varepsilon_{support}$ $\tau_{fonct,pores}$ $\tau_{fonct,YSZ}$ $\tau_{fonct,Ni}$ $\tau_{support,pore}$	0,2 0,4 11,37 6,02 9,63 3	[72,104] et données CEA
Conditions opératoires		
x_{H2}/x_{H2O} T °C	0,1/0,9 800	Conditions laboratoire

a) Intérêt de travailler à haute pression et forte densité de courant

Les différents potentiels décrits dans ce chapitre sont donnés par rapport au potentiel de demi-réaction $E_{eq}^{H_2}$ (Eq. 3-2) de la réaction d'oxydation de H_2O en H_2 (Eq. 3-1), avec 10 mol % d'hydrogène. Ce potentiel ne dépend pas de la pression et correspond au potentiel de l'électrode à j=0 A.cm^{-2} et au potentiel réversible de la demi-cellule.

$$E_{eq}^{H_2} = E^0_{H_2O/H_2} + \frac{RT}{2F} ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \qquad \text{Eq. 3-2}$$

La Figure 3-2 présente les courbes courant-tension calculées pour la cellule A à différentes pressions. Quelle que soit la pression, ces courbes présentent trois parties à partir de j=0 A.cm^{-2} pour U_{cell}=0 V. Entre 0 et -0,3 A.cm^{-2}, les courbes ont un profil logarithmique typique de l'équation de Butler Volmer (Partie I) dans laquelle les surtensions d'activation sont majoritaires. Au-delà de -0,3 A.cm^{-2}, les courbes ont un profil linéaire (Partie II) car les surtensions d'activation sont stables mais les chutes ohmiques augmentent linéairement avec la densité de courant. Enfin, une valeur limite de densité de courant (j_{lim}) est atteinte (Partie III). La pente de la partie linéaire est importante pour cette cellule à cause des pertes ohmiques élevées de l'électrolyte épais en 3 YSZ.

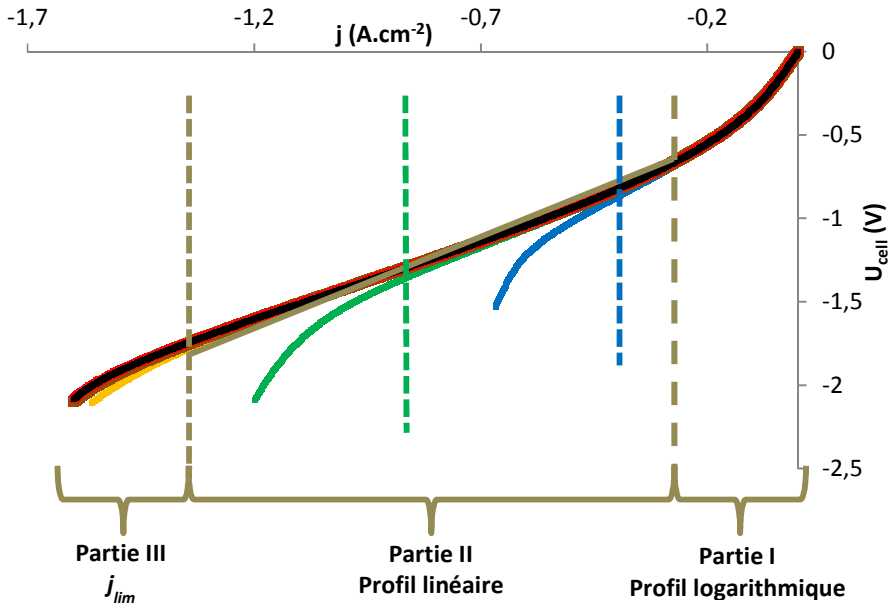


Figure 3-2 : courbes courant-tension de la demi cellule A pour des pressions de 1 (▪), 2 (▪), 5 (▪), 10 (▪), 20 (▪) et 30 bar (▪)

La conductivité de l'électrolyte est, par définition, indépendante de la pression et le matériau est considéré stable avec elle. De ce fait, dans la suite de ce chapitre seront étudiées uniquement les surtensions de l'électrode (η). Celles-ci sont calculées en soustrayant la chute ohmique de l'électrolyte aux courbes courant-tension. Elles permettent de mettre en évidence les phénomènes aux électrodes.

Les courbes des surtensions de l'électrode en fonction de j obtenues sont présentées dans la Figure 3-3. Les trois parties mentionnées sur la Figure 3-2 sont aussi visibles sur cette figure. A pression atmosphérique, le profil logarithmique se situe entre 0 et – 0,3 A.cm^{-2}, la partie linéaire entre -0,3 et -0,5 A.cm^{-2} et les surtensions de concentration apparaissent au-delà pour atteindre la j_{lim} à -0,66 A.cm^{-2}.

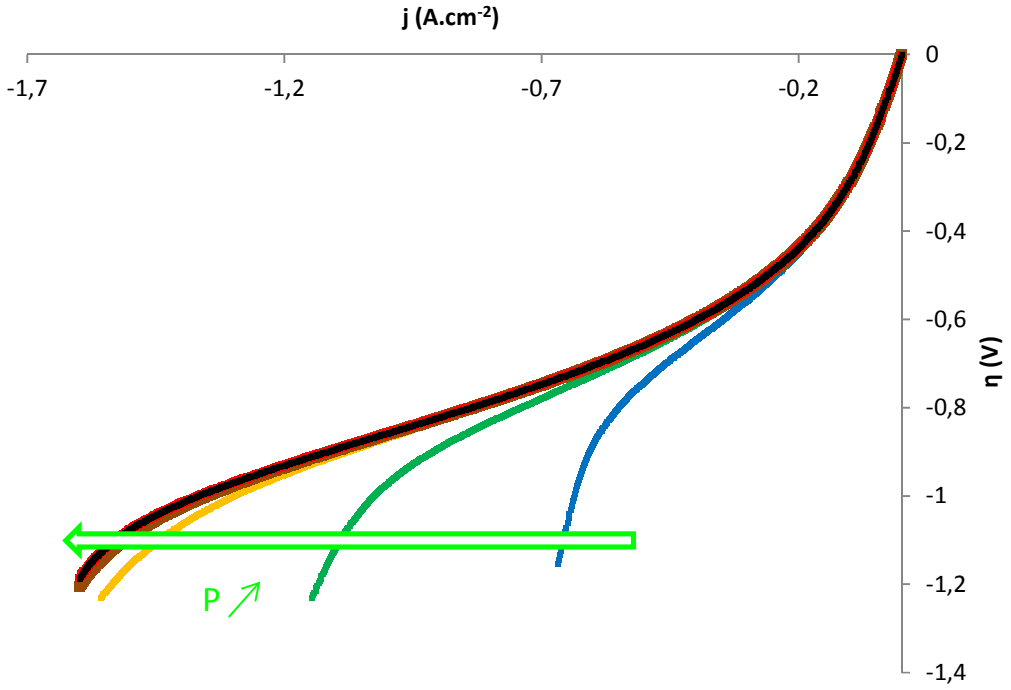


Figure 3-3 : surtensions de l'électrode en fonction de la densité de courant de la cellule A pour des pressions de 1 (▪), 2 (▪), 5 (▪), 10 (▪), 20 (▪) et 30 bar (▪)

La densité de courant limite, j_{lim}, correspond au moment où la vapeur d'eau a des difficultés à atteindre les sites réactionnels (les points triples au sein de l'électrode), soit parce que la vapeur d'eau ne diffuse pas assez vite dans l'électrode, soit parce que toute la vapeur d'eau entrant dans la cellule est consommée. Les surtensions de concentration apparaissent alors. j_{lim} peut aussi s'exprimer suivant le taux de conversion de vapeur d'eau en hydrogène. Ce taux de

conversion est calculé grâce à l'Eq. 3-3. A 100 % de taux de conversion, toute la vapeur d'eau qui entre dans le canal de gaz est convertie en hydrogène. La loi de Faraday est utilisée pour le calcul de la densité de courant à 100 % de taux de conversion, j_{max} (Eq. 3-4) à partir du débit molaire de vapeur d'eau en entrée de canal de gaz N_{H_2O}.

$$\%_{H_2O \rightarrow H_2} = \frac{j}{j_{max}} \qquad \text{Eq. 3-3}$$

$$j_{max} = N_{H_2O} * F * n \qquad \text{Eq. 3-4}$$

D'après la Figure 3-2, la pression n'a pas d'effet sur les deux premières parties des courbes de polarisation. Dans le modèle, ni la relation de Butler-Volmer ni les conductivités des différents matériaux ne dépendent de la pression. En revanche, j_{lim} augmente avec la pression. Le Tableau 3-2 regroupe les taux de conversion de H_2O atteints à la valeur de j_{lim} pour les différentes pressions de travail. Dans ces conditions, à pression atmosphérique, le taux de conversion n'est que de 40 %. Celui-ci augmente alors avec la pression pour atteindre une valeur constante à partir de 5 bar correspondant à plus de 95 % du taux de conversion de H_2O en H_2 et donc du j_{max}. L'étude des flux et des concentrations dans la prochaine partie permettra d'expliquer ce comportement.

Tableau 3-2 : Taux de conversion maximal de H_2O en fonction de la pression de travail dans la cellule A.

Pression (bar)	1	2	5	10	20	30
% conversion de H_2O	40	70	95	>95	>95	>95

La pression du côté hydrogène permet d'atteindre des taux d'utilisation élevés et ainsi de travailler à forte densité de courant. Avec des cellules performantes, de forts taux d'utilisation peuvent être atteints pour des tensions de cellule proches de l'autotherme, seulement si les surtensions de concentration ne sont pas limitantes. Ces conditions peuvent être approchées en travaillant à 5 bar ou plus.

La Figure 3-4 présente la répartition de la densité de courant à la surface de l'électrode de la cellule A pour les valeurs extrêmes de la gamme de pression considérée, soit 1 et 30 bar, et pour une densité moyenne de courant de -0,5 A.cm^2. Quelle que soit la pression, un gradient de courant est mis en évidence entre le centre et l'extérieur de la cellule, c'est-à-dire entre l'entrée et la sortie du gaz. La cellule travaille plus au centre (j=-0,58 A.cm^{-2}) qu'à l'extérieur de la cellule (j=-0,42 A.cm^{-2}) car le gaz s'appauvrit en eau au fur et à mesure qu'il se déplace vers la sortie. En conséquence, un gradient de potentiel est aussi créé selon l'axe *r*. Ces gradients augmentent avec la densité moyenne de courant.

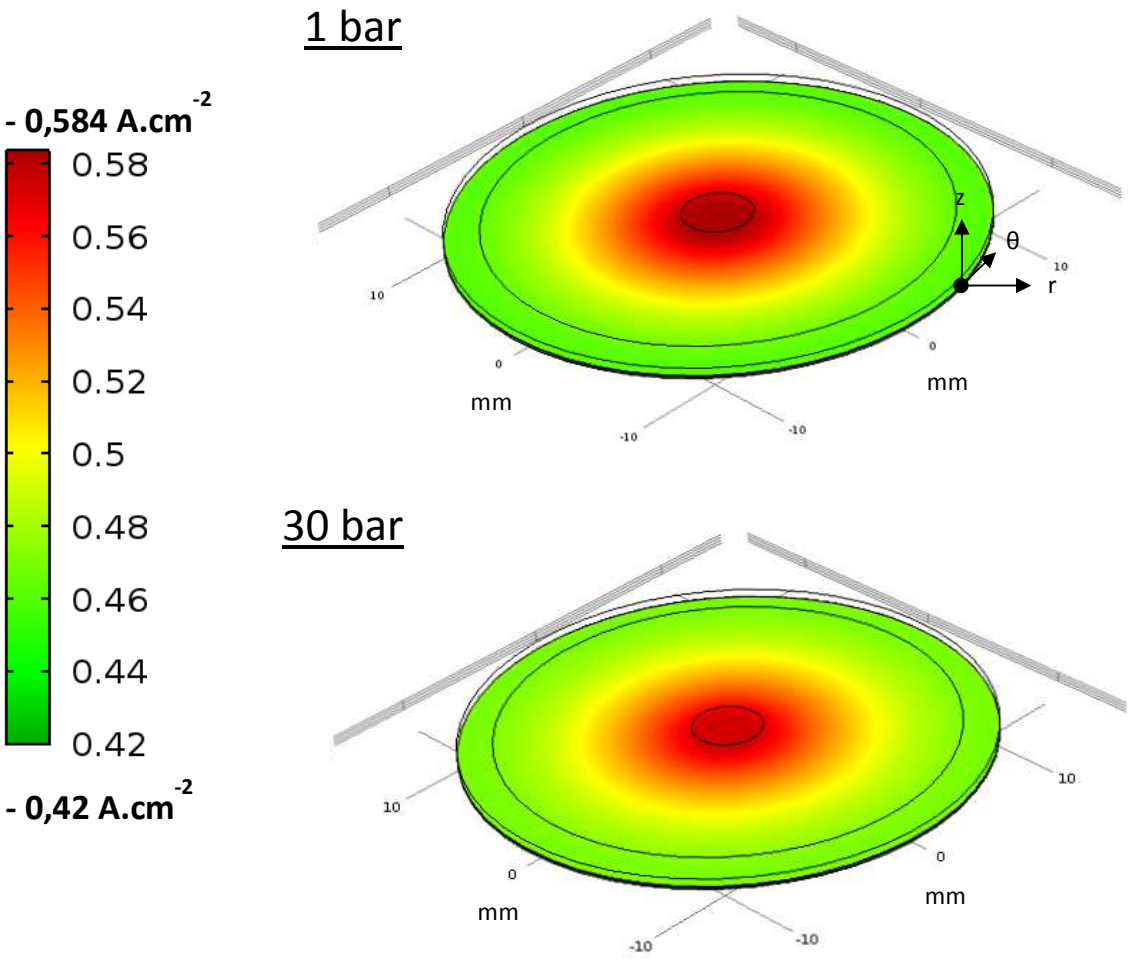


Figure 3-4 : Répartition des densités de courant électronique à l'interface électrode/canal de gaz dans la cellule A à 1 et 30 bar pour une densité moyenne de courant imposée de -0,5 A.cm^{-2}

Même si il n'a pas été considéré dans ce modèle, un gradient de température accompagne ce phénomène, ce qui peut induire des contraintes mécaniques. Ce comportement influence aussi l'électrode à oxygène dans une cellule complète car les densités de courant sont alors plus importantes au centre de la cellule. Cette observation met en évidence l'importance du placement des arrivées et des sorties de gaz dans une cellule, en particulier avec les cellules de grande surface.

La Figure 3-5 présente la répartition des densités de courant électronique dans l'électrode de la cellule A dans les mêmes conditions que la Figure 3-4, mais suivant une coupe transversale de l'électrode à r=7 mm. Un fort gradient de densité de courant peut être observé dans la couche fonctionnelle à l'interface électrode/électrolyte (60 $mA.cm^{-2}.\mu m^{-1}$). C'est dans cette zone que la réaction électrochimique prend place, principalement dans une couche d'environ 5 µm d'épaisseur. Un faible gradient existe sur les 20 premiers micromètres de la couche support (5 $mA.cm^{-2}.\mu m^{-1}$) ce qui indique une activité électrochimique faible dans la couche support. Enfin, sur les 70 µm supérieurs de la couche support, la densité de courant est constante signifiant qu'aucune réaction électrochimique n'y prend place. La pression ne semble pas influencer la répartition du courant.

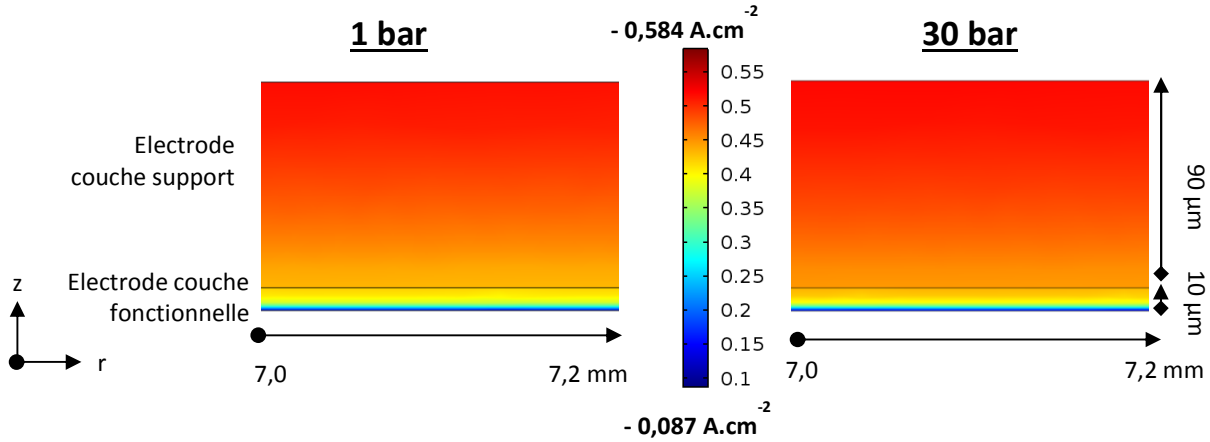


Figure 3-5 : Répartition des densités de courant électronique entre l'interface électrode/électrolyte et l'interface électrode/canal de gaz de la cellule A à 1 et 30 bar et pour un courant moyen de -0,5 $A.cm^{-2}$

La Figure 3-6 présente la répartition du potentiel dans l'électrolyte et l'électrode suivant la même coupe transversale. Le potentiel respecte la loi d'Ohm dans l'électrolyte. Dans l'électrode, la répartition du potentiel suit celle des densités de courant. Cependant, nous pouvons observer sur la Figure 3-2 qu'à -0,5 A.cm^{-2}, les surtensions ne sont pas identiques à 1 et 30 bar. Elles sont de -0,75 V à 1 bar et de – 0,65 V à 30 bar dans la couche support. La Figure 3-3 a montré que les surtensions de concentration sont déjà présentes à pression atmosphérique et à -0,5 A.cm^{-2}, les potentiels sont donc un peu plus élevés dans l'électrode à cette pression par rapport à 30 bar pour obtenir des densités de courant équivalentes.

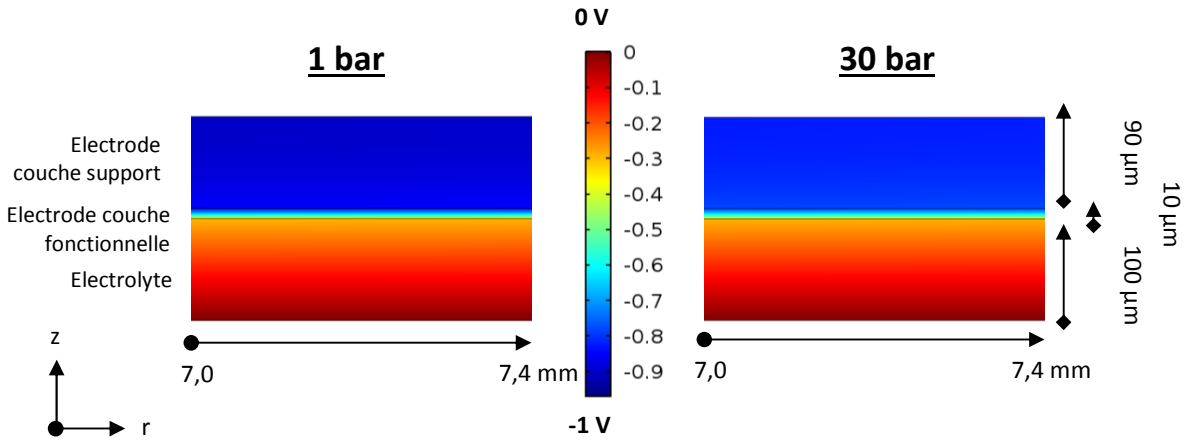


Figure 3-6 : Répartition du potentiel dans l'électrolyte et l'électrode de la cellule A à 1 et 30 bar et à -0,5 A.cm^{-2}

Finalement, la pression permet d'augmenter la densité de courant limite de travail de l'électrode et ainsi d'augmenter les performances de la cellule. La répartition des concentrations en H_2 et les phénomènes de transport permettant d'expliquer la réponse électrique de la cellule sous différentes pressions sont décrites dans le paragraphe suivant.

b) Influence de la pression sur la circulation des gaz

Deux phénomènes de transport prennent place dans l'électrode et le canal de gaz : la convection et la diffusion. La réaction électrochimique (Eq. 3-1) consomme une molécule d'eau pour produire une molécule de H_2, pour deux électrons consommés. La quantité de H_2O consommée et de H_2 produit est liée à la densité de courant par la loi de Faraday.

La Figure 3-7 présente les fractions molaires d'hydrogène dans l'électrode et l'électrolyte à -0,5 A.cm^{-2} (soit à 30 % de taux de conversion de H_2O) au centre de la cellule (*r*=0 mm), à l'extérieur (*r*=15 mm) et pour une zone intermédiaire (*r*=7 mm). Quelle que soit la pression, la concentration en hydrogène augmente dans le gaz depuis l'entrée vers la sortie du canal dans la direction *r*. Cependant le gaz est plus concentré en hydrogène dans la couche fonctionnelle à 1 bar qu'à 30 bar. Par exemple, à *r*=7 mm, la fraction molaire d'hydrogène dans la couche fonctionnelle est de 0,35 à pression atmosphérique alors qu'elle n'est que de 0,25 à 30 bar. A 30 bar, l'hydrogène produit est dilué dans une plus grande quantité de vapeur d'eau donc la fraction molaire d'hydrogène augmente moins vite avec la densité de courant. Cette concentration en vapeur d'eau est liée aux surtensions de concentration (équation de Butler-Volmer (Eq. 3-3)) et donc à la densité de courant limite.

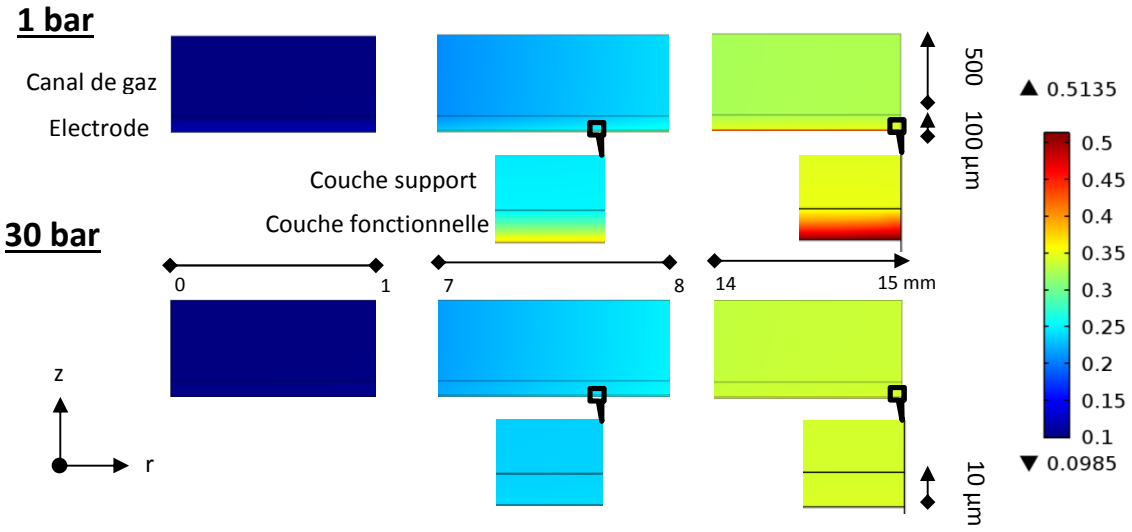


Figure 3-7 : Fraction molaire de H_2 dans l'électrode et la couche de gaz de la cellule A à -0,5 A.cm^{-2} à 1 et 30 bar

Les différences de performances en fonction de la pression observées précédemment s'expliquent donc par une plus grande quantité d'eau disponible aux TPBs, ce qui diminue les surtensions de concentration dans l'électrode.

La Figure 3-8 présente les différences entre la pression au sein de l'électrode et la pression de travail imposée à la sortie du canal, ce qui met en évidence les surpressions ou les dépressions dans l'électrode. Environ 50 mbar et 1 mbar de dépression peuvent être constatés dans l'électrode respectivement à 1 et 30 bar. Le gradient de pression est trop faible pour impliquer de la convection au sein de l'électrode. Le seul moteur du transport dans l'électrode à hydrogène est donc la diffusion, permettant d'avoir un flux d'hydrogène et un flux de vapeur d'eau dans deux sens opposés. L'électrode est en dépression plutôt qu'en surpression car l'hydrogène produit diffuse plus vite que la vapeur d'eau consommée. Ce phénomène est moins important à 30 bar car l'hydrogène produit est dilué dans une plus grande quantité de gaz.

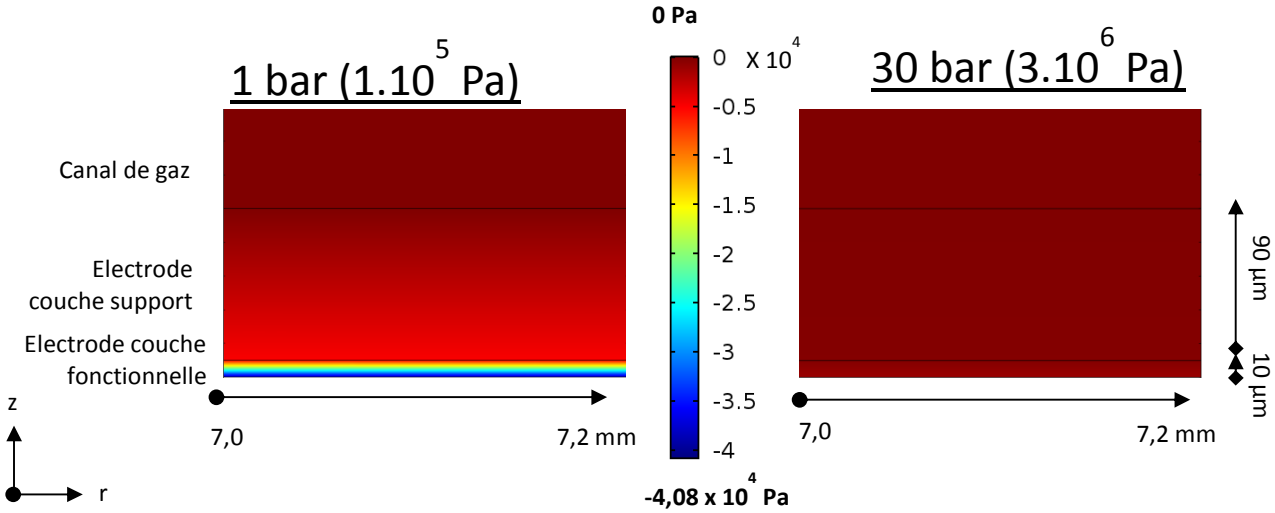


Figure 3-8 : Différence de pression dans l'électrode de la cellule A fonctionnant à -0,5 A.cm^{-2} à 1 et 30 bar par rapport à la pression de travail imposée à la sortie du canal de gaz

L'effet bénéfique du travail sous pression qui a été mis en évidence dans ce paragraphe est intimement lié à la microstructure de l'électrode. La recherche de ces paramètres microstructuraux adaptés à la pression fait l'objet de la suite de ce chapitre.

3.2 Effets couplés de la pression et de la microstructure de la couche fonctionnelle de l'électrode

Dans cette partie, l'effet de la microstructure de la couche fonctionnelle sur les performances de la cellule et sur la densité de courant limite, j_{lim}, est étudié pour différentes pressions. Les paramètres microstructuraux étudiés sont la porosité et les tortuosités des pores, de 8YSZ et du nickel. Les résultats observés grâce au modèle ne prennent pas en compte la relation entre la microstructure et le nombre de sites réactionnels. L'étude se concentre donc sur l'effet de ces paramètres sur le transport des gaz et sur les conductivités des matériaux. Les paramètres des différentes demi-cellules étudiées sont regroupés dans le Tableau 3-3. La cellule A présentée précédemment sert de référence et les paramètres des autres cellules sont ceux de la cellule A sauf ceux spécifiés dans leur description.

Tableau 3-3 : demi-cellules modélisées côté hydrogène avec différentes microstructures de la couche fonctionnelle de l'électrode

Nom Cellule	ε_{fonct}	$\tau_{fonct,pores}$	$\tau_{fonct,ysz}$	$\tau_{fonct,Ni}$
A	0,2	11,37	6,02	9,63
B	**0,4**	11,37	6,02	9,63
C	**0,1**	11,37	6,02	9,63
D	0,2	**8**	6,02	9,63
E	0,2	11,37	**4**	9,63
F	0,2	11,37	**10**	9,63
G	0,2	11,37	6,02	**5**

Pour pouvoir comparer les performances des électrodes aux différentes pressions, le point de fonctionnement à -0,5 A.cm^{-2} a été choisi. Il se trouve dans la majorité des cas avant le j_{lim} et permet donc de comparer les différents paramètres pour toutes les pressions. A haute pression, ce point se trouve dans la zone linéaire, il permet donc de comparer l'effet de la pression et des différents paramètres sur les surtensions d'activation et ohmiques qui ne dépendent pas de la pression. A basse pression, cette zone linéaire est souvent limitée car les surtensions de concentration apparaissent à plus basse densité de courant. Ce point de fonctionnement permet donc d'étudier l'effet des différents paramètres sur toutes les surtensions, même à basse pression. Les variations de j_{lim} à 1, 2 et 5 bar sont aussi considérées dans cette partie. A plus haute pression, j_{lim} est toujours au-dessus de 95% de taux de conversion.

a) Porosité

La porosité est utilisée dans le calcul des conductivités effectives des matériaux et des coefficients de diffusion effectifs des composés gazeux. Elle a l'effet opposé sur ces deux phénomènes car si la porosité augmente, cela facilite la circulation des gaz mais diminue la quantité de matériau conducteur et donc les conductivités effectives.

La Figure 3-9 présente les performances des électrodes des cellules A, B et C, respectivement avec des porosités de la couche fonctionnelle de 0,1, 0,2 et 0,4 et pour différentes pressions de travail à -0,5 A.cm^{-2}. Quelle que soit la porosité, les surtensions diminuent entre 1 et 10 bar. L'effet est d'autant plus marqué que la porosité est faible. Avec une porosité de 0,4 l'écart n'est que de 1 mV alors qu'il est de 70 mV avec une porosité de 0,2.

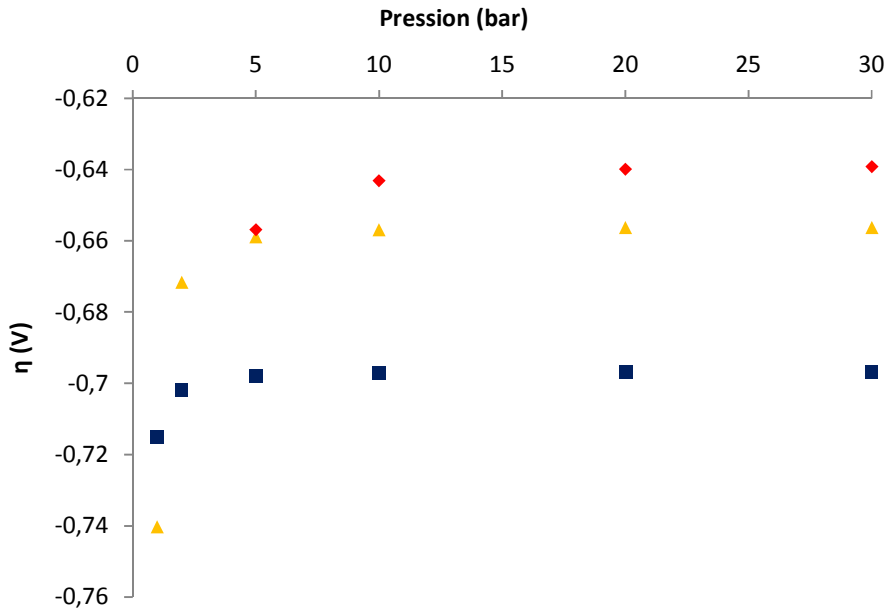


Figure 3-9 : Surtensions de l'électrode à hydrogène calculées à j=-0,5 A.cm^{-2} pour les cellules A, B et C respectivement avec des porosités de la couche fonctionnelle de 0,1 (◆), 0,2 (▲) et 0,4 (■) en fonction de la pression

La Figure 3-10 présente les densités de courant limite, $j_{lim,}$ à 1, 2 et 5 bar pour ces cellules. La porosité a un effet très marqué sur j_{lim}. A 10 % de porosité, le taux d'utilisation maximum à 1 bar n'est que de 10 % alors qu'il est de 40 % avec une porosité de 0,2 et de 70 % avec une porosité de 0,4. Il augmente avec la pression pour atteindre plus de 95 % à partir de 10 bar pour les trois porosités étudiées. Ces j_{lim} sont liées aux surtensions de concentration. Si la porosité est faible, l'approvisionnement en vapeur d'eau est plus difficile ce qui explique les fortes surtensions à 1 bar et à faible porosité. Il n'est donc pas intéressant de travailler avec une porosité faible jusqu'à 5 bar.

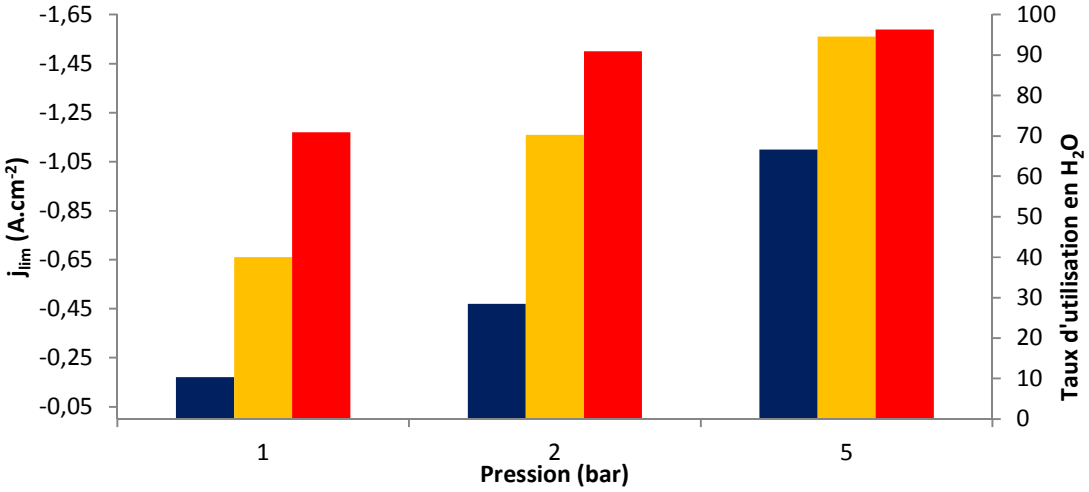


Figure 3-10 : Densités de courant limite de l'électrode à hydrogène calculées pour les cellules A, B et C, respectivement avec des porosités de la couche fonctionnelle de 0,1 (■), 0,2 (■) et 0,4 (■) et pour différentes pressions

Au-dessus de 10 bar, les densités de courant limite atteignent des valeurs correspondant à plus de 95 % de taux de conversion. Les surtensions de concentration sont nulles à -0,5 A.cm^{-2}. En revanche, en passant d'une porosité de 0,4 à 0,1, 60 mV peuvent être gagnés. En réduisant la porosité, les conductivités effectives du nickel et du 8YSZ augmentent, réduisant ainsi les surtensions ohmiques de l'électrode. Ce phénomène n'est pas visible à basse pression car les surtensions de concentration sont trop élevées.

b) Tortuosité des pores

Dans ce modèle, la tortuosité des pores n'est pas reliée aux autres tortuosités. Ce paramètre n'est donc pris en compte que dans les phénomènes de diffusion. Si elle augmente, le chemin parcouru par le gaz augmente ainsi que le coefficient de diffusion effectif.

La Figure 3-11 présente les performances à j=-0,5 A.cm^{-2} de l'électrode pour différentes tortuosités et pressions. Les courbes sont décalées de 60 mV quelle que soit la pression. Ce léger décalage peut s'expliquer par un plus grand rapport H_2/H_2O au niveau des sites réactionnels lorsque la tortuosité augmente car l'échange de gaz est plus difficile. Ce phénomène favorise la réaction d'oxydation de H_2 (sens 2 de l'Eq. 3-1), réaction inverse de la réaction recherchée dans l'électrolyseur.

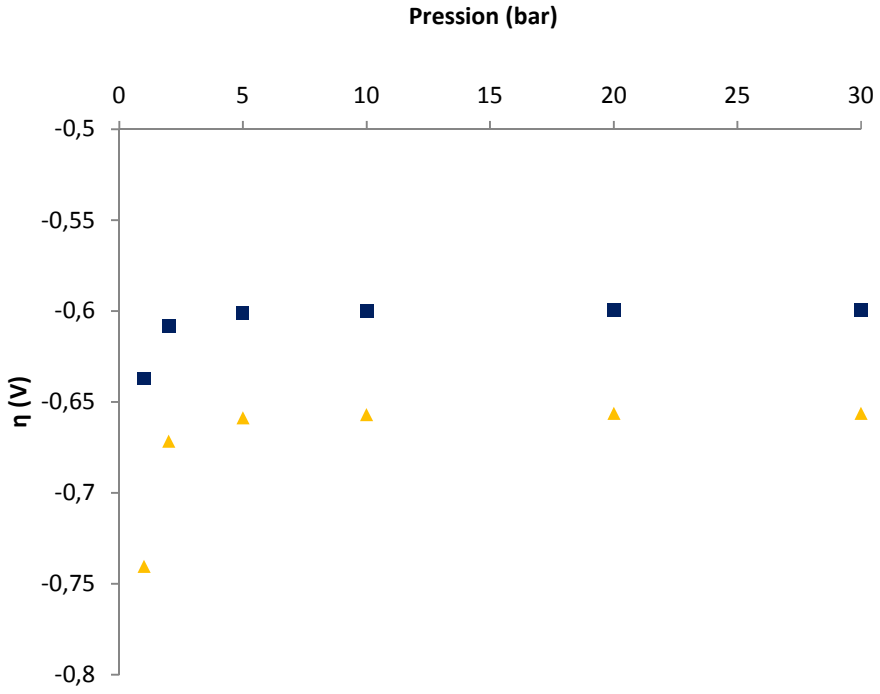


Figure 3-11 : Surtensions de l'électrode à hydrogène calculées à j=-0,5 A.cm^{-2} pour les cellules A et D respectivement avec des tortuosités des pores de la couche fonctionnelle de 8 (■) et 11,37 (▲) en fonction de la pression

La Figure 3-12 présente les densités de courant limite, j_{lim}, pour les deux cellules A et D. Celles-ci diminuent lorsque la tortuosité augmente. A pression atmosphérique, elles diminuent de 25 % en passant d'une tortuosité de 8 à 11,37. Les coefficients de diffusion effectifs diminuent avec la tortuosité des pores car le gaz doit parcourir un chemin plus long. L'approvisionnement en vapeur d'eau est donc ralenti.

Au-delà de 5 bar, les densités de courant limite permettent d'atteindre un taux de conversion de H_2O supérieur à 95%.

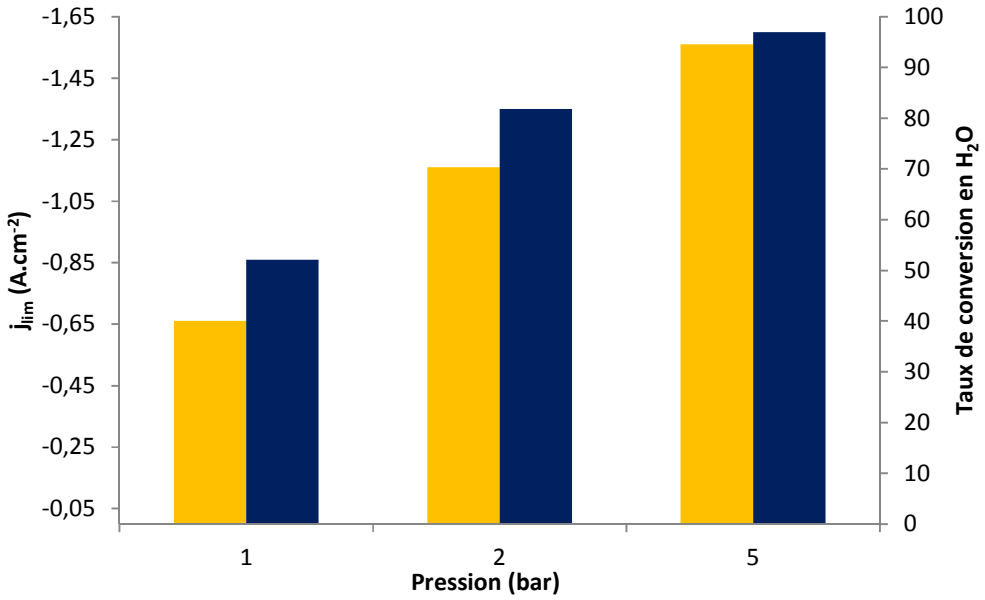


Figure 3-12 : Densités de courant limite de l'électrode à hydrogène calculées pour les cellules A et D respectivement avec des tortuosités des pores de la couche fonctionnelle de 8 ( ) et 11,37 ( ) et pour différentes pressions

L'optimisation de la porosité de la couche fonctionnelle autour de 0,2 et de la tortuosité à 11,37 est un compromis entre la longueur des TPBs et la circulation des gaz. La pression étant un atout pour cette circulation des gaz, la longueur des TPBs peut être avantagée dans le cas d'une cellule travaillant sous pression.

c) Tortuosité de 8YSZ et du nickel

Dans le modèle, ces paramètres n'influencent ni les performances électriques ni les courants limites. En effet, ils ne sont à prendre en compte que pour le calcul des conductivités effectives des matériaux. Le matériau le moins conducteur électrique est 8YSZ, dont la conductivité ionique est environ 10 000 fois plus faible que la conductivité électronique du nickel [72,135]. La réaction se produit suffisamment proche de l'interface électrode/électrolyte pour qu'un changement de tortuosité des matériaux conducteurs, comme sur les cellules A, E, F et G, fasse varier de moins de 1 mV les performances de l'électrode à -0,5 $A.cm^{-2}$, quelle que soit la pression.

En réalité, ces tortuosités ont un effet sur le nombre de points triples non pris en compte dans ce modèle. Le développement d'un micro-modèle reliant les paramètres microstructuraux, le nombre de sites réactifs et une cinétique plus détaillée, pourrait permettre d'optimiser ces paramètres pour augmenter le nombre de TPBs, sans être contraint par les problématiques d'apport en gaz dans un fonctionnement au-delà de 10 bar.

3.3 Effets couplés de la pression et de la microstructure de la couche support de l'électrode

Cette couche a pour fonction de supporter mécaniquement la cellule. C'est pourquoi elle doit être épaisse tout en permettant le passage des gaz et du courant. Un compromis sur la microstructure doit donc être trouvé entre ces deux aspects. Les différentes microstructures étudiées sont décrites dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : demi-cellules modélisées côté hydrogène avec différentes microstructures de la couche support de l'électrode

Nom Cellule	$\varepsilon_{support}$	$\tau_{support,\ pores}$
A	0,4	3
H	**0,2**	3
I	0,4	**8**

a) Porosité

Comme dans la couche fonctionnelle, la porosité intervient dans le calcul des coefficients de diffusion effectifs et dans les conductivités effectives des matériaux. Mais ce paramètre intervient sur une couche plus épaisse (90 µm) que la couche fonctionnelle (10 µm).

La Figure 3-13 présente les densités de courant limite, j_{lim}, pour les cellules A et H avec une porosité respective de 0,4 et 0,2 et pour différentes pressions. Les j_{lim} sont réduites de façon non négligeable en dessous de 10 bar lorsque la porosité est faible. Elles sont divisées de moitié à 1 bar et réduites d'un tiers à 2 bar en passant d'une porosité de 0,4 à 0,2. L'influence de cette porosité est grande de par l'épaisseur de la couche support. A pression atmosphérique, la porosité doit être la plus grande possible. Il semble donc impossible d'avoir une cellule performante avec une porosité de 0,2 dans cette couche support comme c'est le cas dans la couche fonctionnelle.

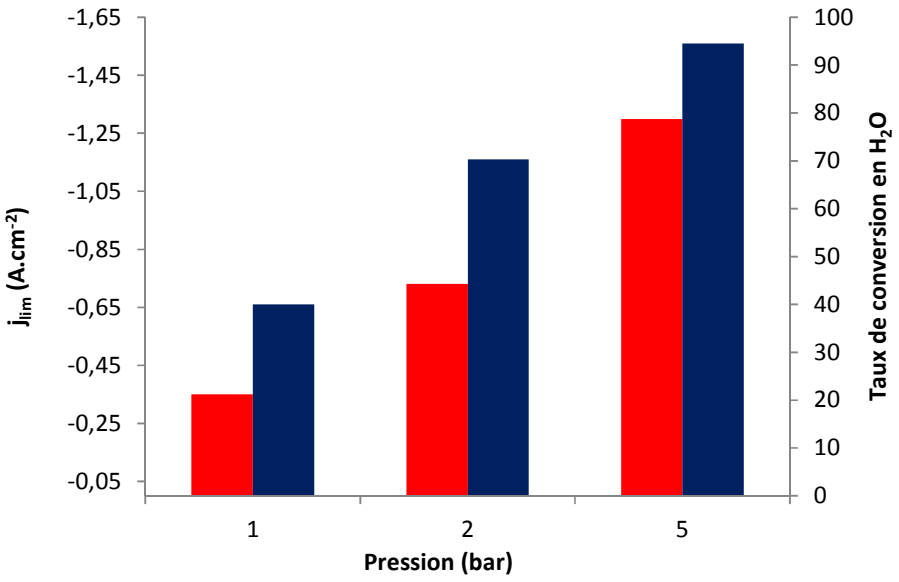


Figure 3-13 : Densités de courant limite de l'électrode à hydrogène calculées pour les cellules A et H respectivement avec des porosités de la couche support de 0,2 ( ) et 0,4 ( ) et pour différentes pressions

La Figure 3-14 présente les performances des électrodes des cellules A et H pour différentes pressions à -0,5 A.cm^{-2}. Les surtensions sont importantes à faible pression (de 80 mV avec une porosité de 0,2) car les surtensions de concentration sont importantes et augmentent lorsque la porosité diminue, ce qui est en accord avec l'étude des densités de courant limite. Au-dessus de 10 bar, les performances ne sont plus influencées par la porosité. Les surtensions de concentration sont nulles dans ces conditions et la porosité n'a pas d'effet sur les performances. Cela implique que le changement de conductivité des matériaux avec la porosité n'influence pas les performances. Il n'y a pas de courant ionique dans cette couche donc la conductivité électronique du nickel est assez élevée pour ne pas apporter de surtensions ohmiques significatives.

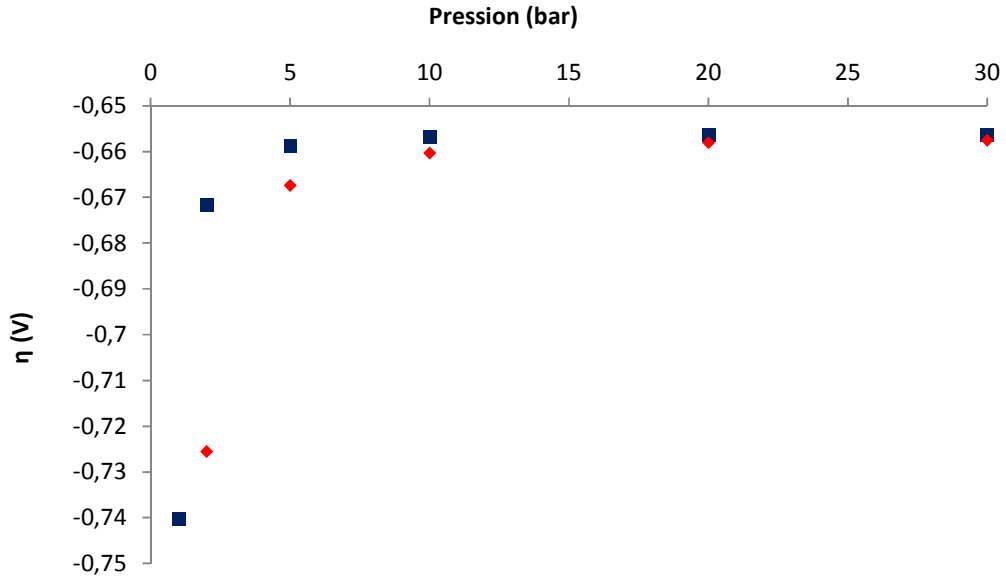


Figure 3-14 : Surtensions de l'électrode à hydrogène calculées à j=-0,5 A.cm^{-2} pour les cellules A et H respectivement avec des porosités de la couche support de 0,2 (◆) et 0,4 (■) en fonction de la pression

Si le contrôle de cette porosité est important à pression atmosphérique pour faciliter le passage des gaz, au-delà de 10 bar, son influence est moindre sur les surtensions de l'électrode et sur les densités de courant limite et aucune des deux porosités étudiées ne présente d'avantage à haute pression.

b) Tortuosité des pores

La tortuosité des pores allonge la distance de diffusion des gaz, ce qui diminue les coefficients de diffusion effectifs. L'effet sur la fluidique et les surtensions de concentration en augmentant la tortuosité est donc le même que celui en diminuant la porosité. Les mêmes conclusions peuvent être tirées entre les deux paramètres. A pression atmosphérique, la tortuosité doit être la plus faible possible, mais au-delà de 10 bar, quelle que soit la tortuosité étudiée (3 et 8), les surtensions de concentration disparaissent et des taux de conversion de la vapeur d'eau supérieurs à 95 % sont atteints. De plus, sous pression, ce paramètre n'a pas d'effet sur les performances de l'électrode.

3.4 Effets couplés de la pression et de l'épaisseur de chaque élément

Après la microstructure, l'influence de l'épaisseur des différentes couches de la demi-cellule sur les performances, les densités de courant limite et l'effet de la pression est reportée dans ce paragraphe. Ces couches sont l'électrolyte, la couche fonctionnelle de l'électrode et la couche support de l'électrode. Les différentes épaisseurs étudiées sont décrites dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : demi-cellules modélisées côté hydrogène avec différentes épaisseurs des couches

Nom Cellule	$h_{electrolyte}$ (µm)	h_{fonct} (µm)	$h_{support}$ (µm)
A	100	10	90
J	**10**	10	90
K	100	**50**	90
L	100	10	**490**
M	100	10	**10**

a) Electrolyte

Les cellules étudiées jusqu'ici étaient constituées d'un électrolyte épais de 100 µm pour se rapprocher de la configuration des cellules symétriques étudiées expérimentalement. Cette configuration est comparée à une cellule avec un électrolyte mince de 10 µm, la cellule J. Elle correspond à la configuration électrode support où l'électrolyte et l'électrode à oxygène ne font que quelques dizaines de micromètres. Aucune influence de l'épaisseur de l'électrolyte n'est observée sur les performances de l'électrode et sur l'effet de la pression sur celle-ci. Cela permet de confirmer que l'effet de la pression sur les performances et les j_{lim} ne concernent que les phénomènes aux électrodes et qu'aucun n'est caché par la contribution ohmique

importante de l'électrolyte. Cependant, les performances des cellules sont bien sûr influencées par l'épaisseur de l'électrolyte car les chutes ohmiques sont proportionnelles à celle-ci.

b) Couche fonctionnelle

Cette couche est la partie de l'électrode où la réaction électrochimique se déroule. Pour maximiser la conductivité ionique de l'électrode et le nombre de sites réactionnels, elle doit avoir une porosité faible et des tortuosités élevées.

Les densités de courant limite, j_{lim}, de cellules avec une couche fonctionnelle de 10 µm et de 50 µm sont comparées pour différentes pressions dans la Figure 3-15. Le fait d'augmenter l'épaisseur de cette couche augmente les surtensions de plusieurs dizaines de millivolts. Les surtensions de concentration sont les plus impactées. Les densités de courant limite diminuent ainsi de 75 % à pression atmosphérique en augmentant l'épaisseur de la couche fonctionnelle à 50 µm et un écart de 15 mV existe toujours au-delà de 30 bar entre les surtensions à -0,5 A.cm^{-2} des deux configurations étudiées. La microstructure de cette couche, peu favorable à la circulation des gaz, explique la chute de performance de la cellule lorsque l'épaisseur de celle-ci augmente.

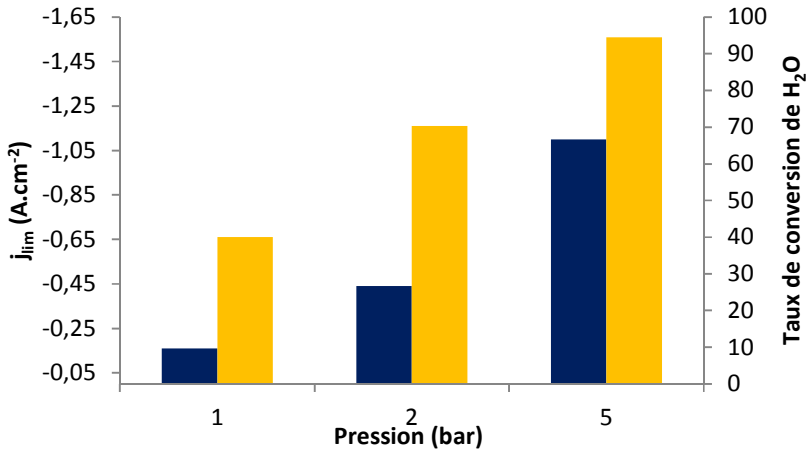


Figure 3-15 : Densités de courant limite de l'électrode à hydrogène calculées pour les cellules A et K respectivement avec des épaisseurs de la couche fonctionnelle de l'électrode de 10 ( ) et 50 µm ( ) et pour différentes pressions

L'influence importante de la couche fonctionnelle à pression atmosphérique sur les surtensions de concentration impose de limiter l'épaisseur de celle-ci uniquement à la zone réactive de l'électrode. Cette zone a été estimée entre 5 et 10 µm dans la partie 3.1 (Figure 3-5). Cet effet est visible jusqu'à 30 bar. C'est donc un paramètre à contrôler dans toutes les conditions de pression.

c) Couche support

Cette couche support a une porosité élevée et une tortuosité faible pour faciliter le passage des gaz et du courant. L'impact des différentes épaisseurs est évalué dans le modèle : une couche épaisse de 490 µm, une couche mince de 10 µm et une couche intermédiaire de 90 µm.

La Figure 3-16 présente les densités de courant limite, j_{lim}, à 1, 2 et 5 bar pour les cellules A, L et M. A basse pression, la cellule avec une épaisseur de la couche fonctionnelle de 490 µm atteint des j_{lim} plus bas que les deux autres épaisseurs (à pression atmosphérique, elle est réduite d'un tiers par rapport aux deux autres). Au-delà de 5 bar, aucun effet de l'épaisseur est visible sur les j_{lim} et sur les performances de l'électrode.

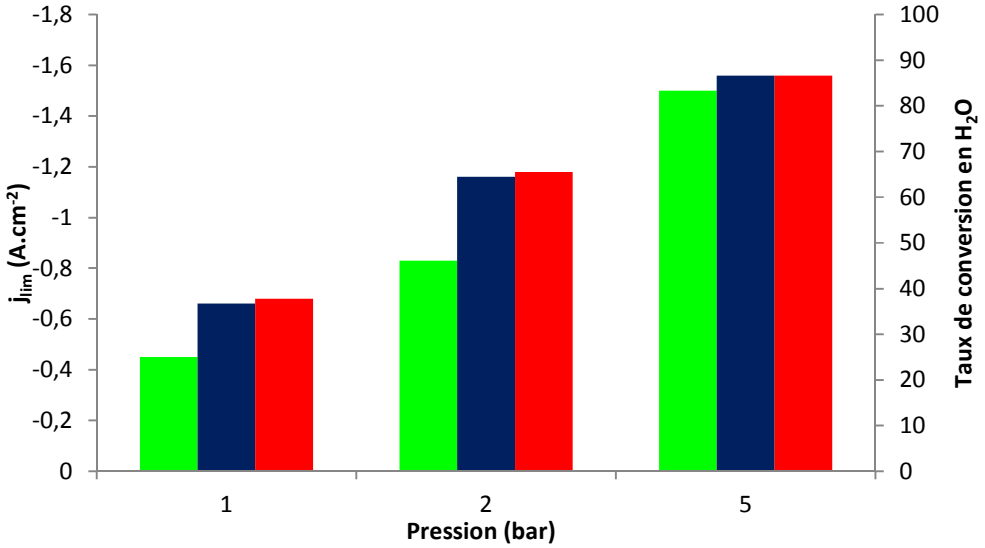


Figure 3-16 : Densités de courant limite de l'électrode à hydrogène calculées pour le cellules A, L et M respectivement avec des épaisseurs de la couche support de l'électrode de 10 ( ), 90 ( ) et 490 µm ( ) et pour différentes pressions

La couche support doit nécessairement avoir une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres pour assurer son rôle de support mécanique. Quelles que soient l'épaisseur et la

microstructure de cette couche, les surtensions de concentration sont importantes à pression atmosphérique et la pression permet de réduire ces surtensions et d'augmenter les densités de courant limite.

3.5 Effets couplés de la pression et de la température

Pour des cellules avec les mêmes microstructures et les mêmes épaisseurs de couche, différentes températures sont prises en compte. Le Tableau 3-6 regroupe les caractéristiques et les conditions opératoires de ces cellules. La température varie de 650 à 850 °C. Celle-ci a un effet sur les conductivités des matériaux, la cinétique réactionnelle, l'écoulement des gaz et la diffusion.

Tableau 3-6 : demi-cellules côté hydrogène modélisées à différentes températures

Nom Cellule	T °C
A	800
N	**850°C**
O	**750°C**
P	**700°C**
Q	**650°C**

Les Figure 3-17 et Figure 3-18 présentent respectivement les surtensions d'électrode à -0,5 A.cm^{-2} et les densités de courant limite, j_{lim}, pour les différentes températures et les différentes pressions étudiées. La température permet d'activer les phénomènes cités précédemment, ce qui abaisse les surtensions ohmiques, de concentration et d'activation. Ainsi, à -0,5 A.cm^{-2} et quelle que soit la pression, les surtensions augmentent d'un facteur d'au moins 1,5 en diminuant la température de 850 à 650 °C. De plus, à pression atmosphérique, les densités de courant limite sont 20 % plus faible à 650 °C qu'à 850 °C. Les surtensions de concentration sont plus importantes à 650 °C car la diffusion des gaz est aussi activée thermiquement (Eq. 2-18 et Eq. 2-19).

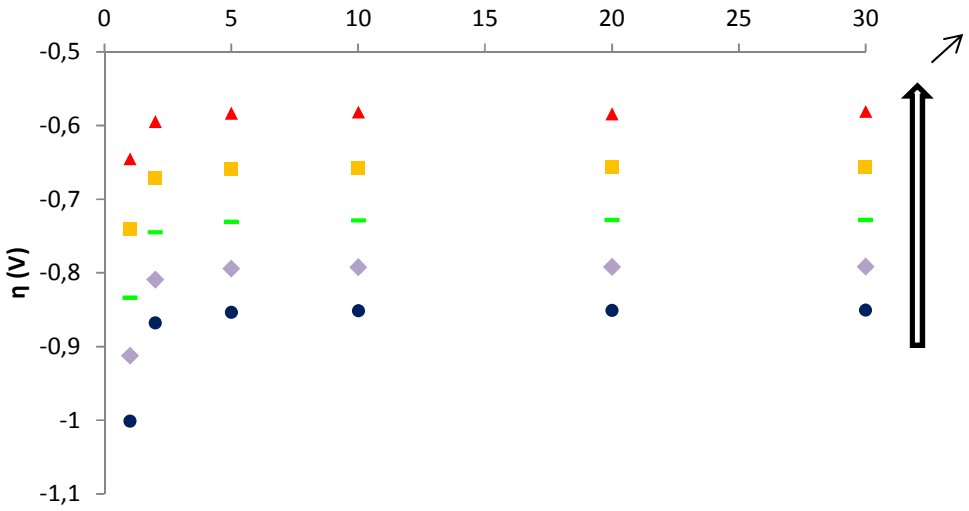


Figure 3-17 : Surtensions de l'électrode à hydrogène calculées à j=-0,5 A.cm^{-2} pour les cellules A, N, O, P et Q respectivement à des températures de 650 (●), 700 (◆), 750 (–) et 800 (■) et 850 °C (▲) en fonction de la pression

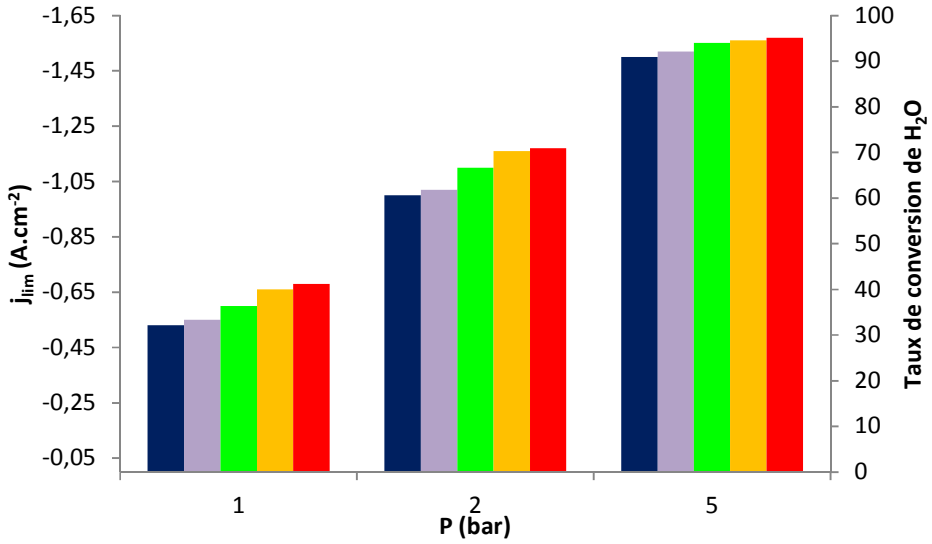


Figure 3-18 : Densités de courant limite de l'électrode à hydrogène calculées pour les cellules A, N, O, P et Q respectivement avec des températures de 650 ( ), 700 ( ), 750 ( ), 800 ( ), 850 °C ( ) et pour différentes pressions

Les performances de l'électrode et des cellules sont activées thermiquement. Cependant, l'effet de la pression sur ces performances ne l'est pas. Il est autant intéressant de travailler sous pression à 650 °C et à 850 °C, à condition d'avoir une cellule dont les performances permettent d'atteindre les densités de courant élevées autorisées par la pression.

3.6 Conclusions de l'effet de la pression sur l'électrode à hydrogène

Le modèle a permis de mettre en évidence des effets positifs de la pression sur le comportement de l'électrode à hydrogène. Une des limitations de cette électrode en mode électrolyseur est l'apparition de densités de courant limite lorsque la vapeur d'eau a des difficultés à atteindre les sites réactionnelles aux TPBs. A pression atmosphérique, elles sont atteintes bien avant le courant maximal théorique correspondant à 100 % de conversion de la vapeur d'eau apportée au système. Ainsi, le modèle a montré qu'à pression atmosphérique pour une morphologie d'électrode classique, la densité de courant limite ne permet d'atteindre qu'un taux de conversion en vapeur d'eau de 40 %. Cependant, en augmentant la pression de travail, le courant limite augmente et à partir de 5 bar il n'apparait que lorsque l'on atteint un taux de conversion de la vapeur d'eau supérieur à 95 %. La pression aide ainsi l'approvisionnement en vapeur jusqu'aux sites réactionnels et permet de travailler à forte densité de courant. Aucun autre effet de la pression n'est observé avec ce modèle sur l'électrode à hydrogène et, en particulier, sur les pertes ohmiques, sur les surtensions d'activation et sur la tension réversible.

L'étude paramétrique a permis de montrer qu'a pression atmosphérique les porosités de l'électrode doivent être ouvertes et les tortuosités faibles, en particulier dans la couche support, car les surtensions de concentration sont importantes. De même, la couche fonctionnelle doit avoir une épaisseur la plus fine possible, limitée aux quelques micromètres où la réaction électrochimique a lieu à l'interface électrode/électrolyte. En effet, cette couche est optimisée pour augmenter le nombre de TPBs et non pour la circulation de la vapeur d'eau. En revanche, en travaillant sous pression, les problèmes d'approvisionnement en vapeur d'eau deviennent quasi inexistants et les valeurs de porosité et des tortuosités peuvent être optimisées pour augmenter la conductivité effective des composés et le nombre des sites réactifs.

Le travail sous pression est particulièrement adapté aux cellules performantes car il permet d'atteindre de fortes densités de courant. La microstructure idéale pour les cellules sous pression, permettant de favoriser la réaction électrochimique, ne peut pas être quantitativement formulée avec ce modèle car il faudrait développer un micro modèle reliant la microstructure à la réaction électrochimique dont toutes les étapes cinétiques seraient détaillées.

Chapitre 4 Etude paramétrique du fonctionnement de l'électrode à oxygène sous pression

Dans ce chapitre, les résultats obtenus avec le modèle de demi-cellules côté oxygène sont présentés. Tout comme dans le chapitre précédent pour l'électrode à hydrogène, l'effet de la pression sous différentes configurations d'électrode et de conditions opératoires y est décrit. Les différentes lois physiques utilisées, les paramètres intrinsèques aux matériaux et la géométrie générale de la cellule sont décrits dans le chapitre 2.

4.1 Effet de la pression sur le comportement de la demi-cellule

La demi-cellule modélisée pour étudier l'effet de la pression sur l'électrode à oxygène est présentée sur Figure 4-1. Elle est constituée d'un électrolyte en 3YSZ épais de 100 µm, d'une électrode en LSCF de 40 µm et d'une couche de gaz. Contrairement au compartiment hydrogène, l'électrode n'est formée que d'une seule couche car elle n'a pas la fonction de support mécanique. En effet, c'est la configuration électrolyte support, proche des cellules expérimentales décrites dans le chapitre 5 qui a été choisie pour cette étude. Les caractéristiques de cette cellule 1 sont résumées dans le Tableau 4-1. Les résultats sont simulés à 800 °C avec un balayage en air de 12 $NmL.mn^{-1}.cm^{-2}$. Cette cellule servira de cellule de référence dans l'étude paramétrique. La description de toutes les cellules est détaillée dans l'annexe A.

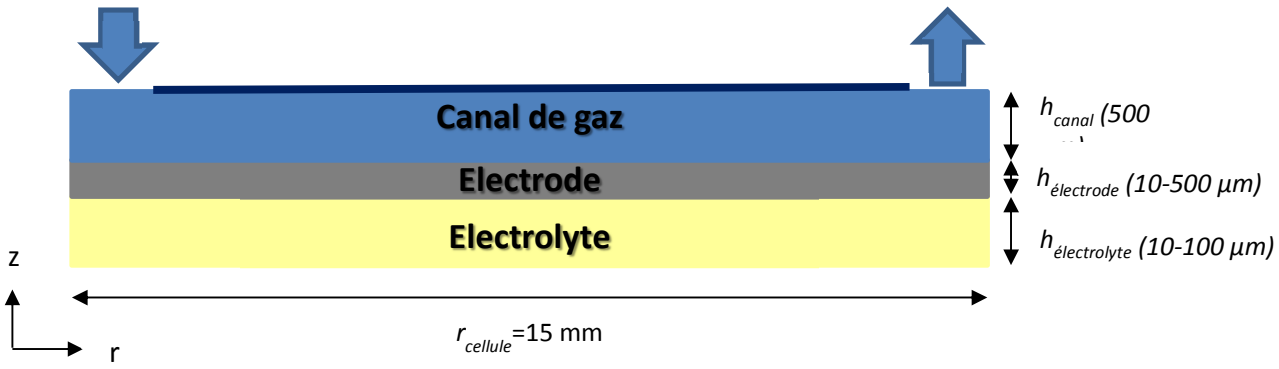


Figure 4-1 : Représentation schématique de la demi-cellule modélisée pour l'étude de la pression sur l'électrode à oxygène

Tableau 4-1 : Caractéristiques de la demi-cellule modélisée pour étudier l'effet de la pression

Epaisseur des couches		
$h_{electrolyte}$ (µm)	100	Cellule commerciale à électrode support
$h_{support}$ (µm)	40	Cellule commerciale à électrolyte support
Microstructure		
ε_{fonct}	0,2	[72,104] et données du CEA
τ_{pores}	1,56	
$\tau_{électrode,LSCF}$	2,32	
Conditions opératoires		
Gas	Air	Conditions de cette étude
T °C	800	

a) Performances de la cellule sous pression

Les performances de l'électrode à oxygène sont présentées dans cette partie à différentes pressions de travail. Dans cette électrode, la réaction électrochimique correspond à l'oxydation des ions oxyde en oxygène (Eq. 4-1) dont le potentiel d'équilibre est présenté dans l'Eq. 4-2. Ce potentiel est le potentiel réversible de la demi-cellule.

$$\begin{matrix} 1\ ox \\ O^{2-} \rightleftarrows {}^{1}/_{2}\, O_2 + 2e^- \\ 2\ red \end{matrix} \qquad \text{Eq. 4-1}$$

$$E_{eq}^{O_2} = E^0_{{O_2}/{O^{2-}}} + \frac{RT}{2F} ln \frac{P_{O_2}^{0,5}}{P^{0\,0,5}} \qquad \text{Eq. 4-2}$$

La Figure 4-2 présente la variation du potentiel d'équilibre E_{eq} par rapport au potentiel standard $E^0_{{O_2}/{O^{2-}}}$ pour différentes températures et pressions. La pression influence le potentiel d'équilibre. Il augmente de 77 mV à 800 °C entre 1 et 30 bar. Cette augmentation signifie que l'énergie électrique minimale pour oxyder les ions oxyde augmente avec la pression. L'effet de la pression est d'autant moins important que la température diminue. Par exemple, l'écart de potentiel d'équilibre n'est plus que de 68 mV à 650 °C entre 1 et 30 bar.

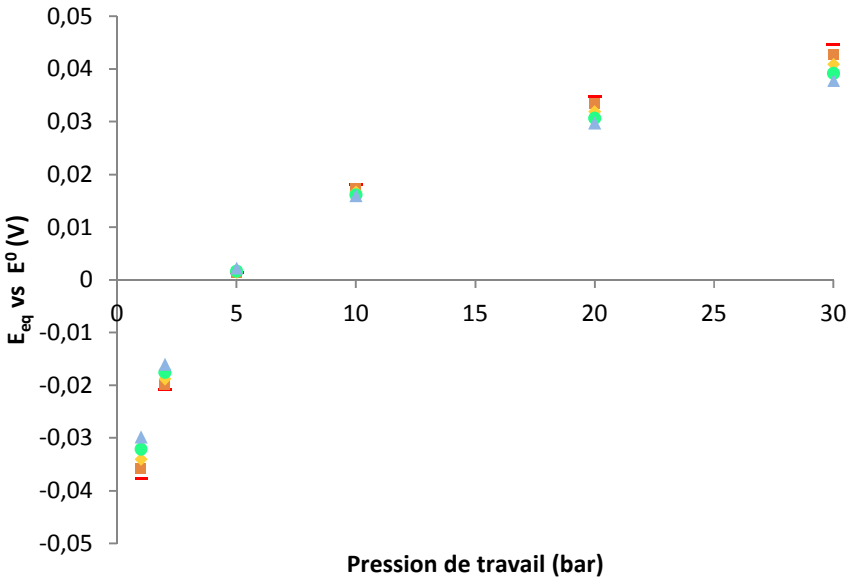


Figure 4-2 : Potentiel d'équilibre pour l'électrode à oxygène calculé à 650 (▲), 700 (●), 750 (◆), 800 (■) et 850 °C (–) et différentes pressions de travail

La suite de l'étude porte sur les performances de l'électrode sous courant. Les surtensions de l'électrode, η, correspondent à la tension de la demi-cellule à laquelle la chute ohmique due à l'électrolyte de 100 µm en 3YSZ a été retranchée. De plus ces surtensions sont calculées par rapport au potentiel d'équilibre, $E_{eq}^{O_2}$, dans les conditions initiales du système (avec pour fraction molaire d'oxygène celle du gaz d'entrée). Ce potentiel dépend de la pression comme l'a montrée la Figure 4-2. Il correspond au potentiel de l'électrode de référence dans les conditions de l'étude expérimentale décrites dans les chapitres 5 et 6. Les potentiels calculés par rapport à ce potentiel correspondent bien aux surtensions de l'électrode. Ils sont nuls à densité de courant nulle.

La Figure 4-3 présente les surtensions de l'électrode de la cellule 1 pour différentes pressions. Les courbes présentent deux parties distinctes. Pour j=0 A.cm^{-2}, les surtensions sont nulles, puis, en augmentant le courant, les surtensions présentent un profil logarithmique (partie I) caractéristique de la relation de Butler-Volmer (Eq. 4-3**)** et donc des surtensions d'activation. A partir de 0,4 A.cm^{-2} le profil devient linéaire (partie II). Il est caractéristique de la chute ohmique au sein de l'électrode.

$$j = j^0 \left[\frac{C_{O^{2-}}^{TPB}}{C_{O^{2-}}^{0}} exp\left(\frac{n(1-\alpha)F}{RT}\eta \right) - \frac{C_{O_2}^{TPB}}{C_{O_2}^{0}} exp\left(-\frac{n\alpha F}{RT}\eta \right) \right] \qquad \text{Eq. 4-3}$$

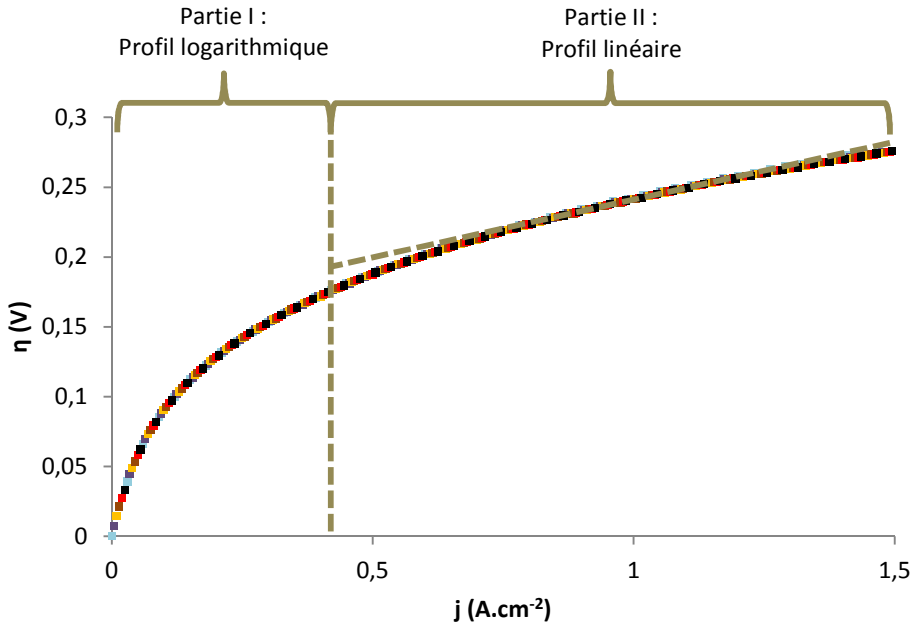


Figure 4-3 : Surtensions de l'électrode de la cellule 1 modélisées à 1 (▪), 2 (▪), 5 (▪), 10 (▪), 20 (▪) et 30 bar (▪)

Cependant, expérimentalement, un courant limite est atteint lorsque l'apport en oxygène est insuffisant au niveau de la contre-électrode (Figure 2-8). En augmentant la pression, les courbes se superposent et la pression n'a donc aucun effet sur les surtensions ohmiques, d'activation et de concentration. L'écart entre 1 et 30 bar n'est que de 3 mV à 1,5 A.cm^{-2}. La suite de l'étude permettra de déterminer si certains paramètres (conditions opératoires, microstructure, épaisseurs des couches…) ont une influence sur les courbes de polarisation et sur l'effet de la pression sur celles-ci.

La Figure 4-4 présente la répartition des potentiels dans l'électrode et l'électrolyte à 1 et à 30 bar sur une section d'électrode dans la direction *r* d'une longueur de 100 µm à une distance *r*=7 mm du centre de la cellule. La densité de courant moyenne est de 1 A.cm^{-2} afin de se situer dans la partie linéaire de la courbe de polarisation. La répartition du potentiel est homogène le long de la cellule. Seul un gradient de potentiel est observé dans la direction *z*, et ce dernier vérifie bien la loi d'Ohm dans l'électrolyte. La pression n'influence pas ce gradient de potentiel.

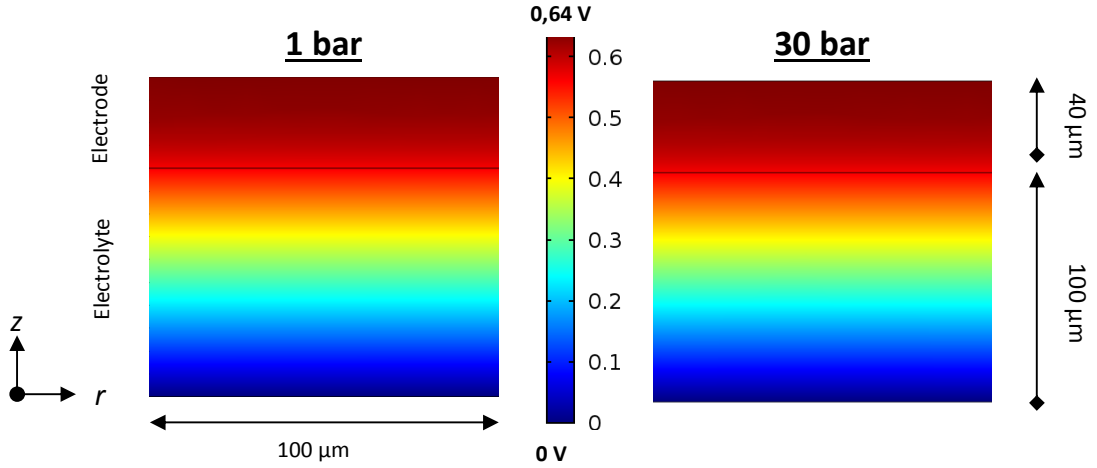


Figure 4-4 : Répartition des potentiels par rapport à E_{ref} dans l'électrolyte et l'électrode de la cellule 1 calculée avec une pression de travail de 1 et 30 bar et à 1 A.cm^{-2}

La Figure 4-5 présente la répartition des densités de courant électronique dans l'électrode sur une section d'une longueur de 50 µm. Celles-ci sont aussi homogènes dans la direction *r*. Le courant augmente de l'interface électrode/électrolyte à la surface de l'électrode au fur et à mesure que la réaction électrochimique a lieu. Ce gradient de densité de courant est plus important sur les 20 µm proches de l'interface électrode/électrolyte (35 mA.cm^{-2}.µm^{-1}) que sur les 20 µm proches de la surface de l'électrode (15 mA.cm^{-2}.µm^{-1}). La réaction électrochimique a en effet lieu proche de cette interface car la conductivité ionique de LSCF est 10 000 fois plus faible que la conductivité électronique de LSCF [11,12]. La localisation de la réaction électrochimique n'est pas influencée par la pression.

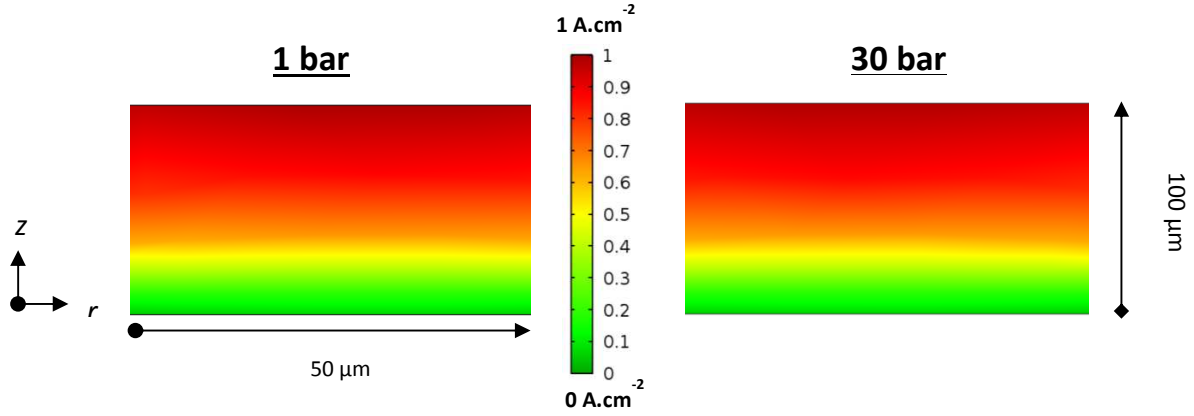


Figure 4-5 : Répartition des densités de courant électronqiues dans l'électrode de la cellule 1 calculées avec une pression de travail de 1 et 30 bar et pour une moyenne de 1 A.cm^{-2}.

Sur une cellule complète, ni le potentiel ni la densité de courant ne seront homogènes sur l'axe *r* car ils seront influencés par l'électrode à hydrogène pour laquelle l'inhomogénéité des densités de courant a été présentée dans le chapitre 3.

b) Transport de l'oxygène en fonction de la pression

La Figure 4-6 présente les fractions molaires d'oxygène dans l'électrode et dans le canal de gaz à 1 A.cm^{-2} en appliquant une pression de travail de 1 et 30 bar. Le gaz s'enrichit en oxygène depuis l'entrée du gaz au centre de la cellule jusqu'à la sortie du gaz à l'extérieur. Il n'y a pas de différence entre 1 et 30 bar car les débits molaires d'entrée sont les mêmes.

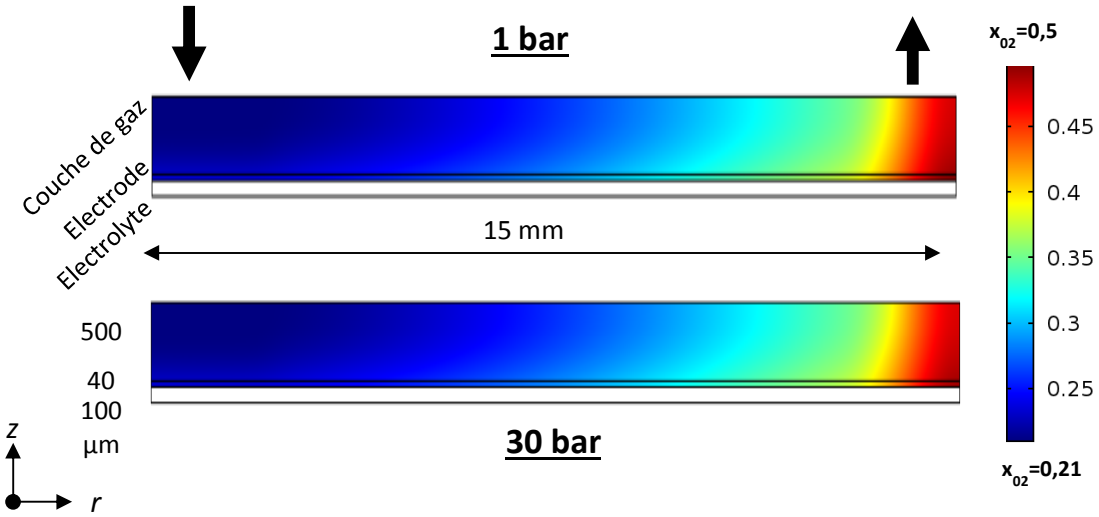


Figure 4-6 : Fraction molaire d'oxygène calculée dans l'électrode et la couche de gaz de la cellule 1 avec une pression de travail de 1 et 30 bar et à 1 A.cm^{-2}

c) Evolution des surpressions dans l'électrode avec la pression

La délamination de l'électrode à oxygène a été décrite dans le premier chapitre et constitue un risque majeur de dégradation. Le fait de réduire ce risque permet d'augmenter la durée de vie de l'électrode et de travailler à plus forte densité de courant. Ce phénomène est lié aux surpressions dans les porosités de l'électrode créées par la génération de l'oxygène gazeux. Ces surpressions sont plus importantes à l'interface électrode/électrolyte où la réaction électrochimique a lieu. Le modèle permet de suivre le gradient de pression moyen dans l'électrode dans la direction *z* pour les différentes pressions de travail et ainsi faire le lien avec le risque de délamination. La Figure 4-7 présente l'évolution des gradients de pression dans l'électrode, entre les interfaces électrode/électrolyte et électrode/canal de gaz, en fonction de la pression de travail et pour différentes densités de courant dans la cellule 1. D'une part, les surpressions augmentent avec la densité de courant et donc avec la quantité de gaz produit. D'autre part la pression de travail a un effet important sur les surpressions. Elle permet de réduire de 96% les surpressions dans l'électrode en augmentant la pression de travail de 1 à 30 bar. Les risques de délamination sont les mêmes à 0,3 A.cm^{-2} sous 1 bar et à 1,5 A.cm^{-2} sous 10 bar. Cet effet de la pression peut s'expliquer par la dilution de l'oxygène produit dans une plus grande quantité de gaz lorsque la pression de travail augmente.

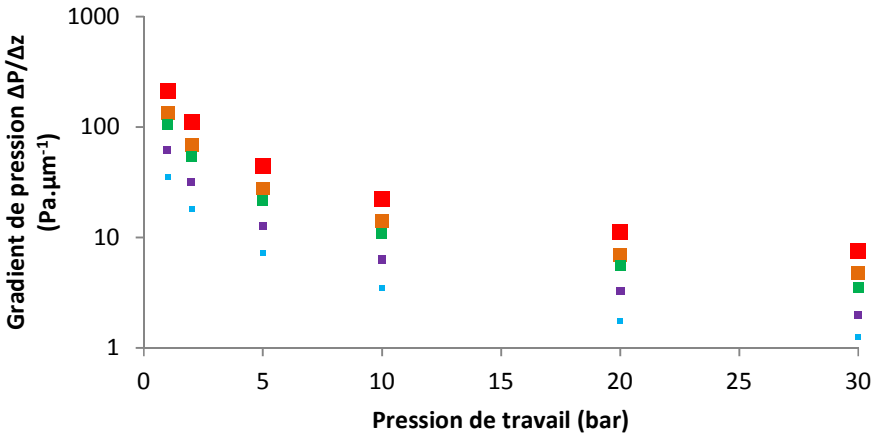


Figure 4-7 : Gradient de pression calculé dans l'électrode de la cellule 1 pour différentes pressions de travail et à 0,3 (▪), 0,5 (▪), 0,8 (▪), 1 (▪), 1,5 bar (▪)

Les gradients de pression étant importants dans l'électrode, ils sont responsables du transport du gaz par convection, la diffusion étant négligeable dans cette électrode.

4.2 Effets couplés de la microstructure de l'électrode et de la pression

Les effets de la pression sur une cellule à électrolyte support ont été décrits grâce au modèle numérique dans la partie 4.1. La microstructure de l'électrode (porosité et tortuosité entre autres) permet d'expliquer les écarts de performance d'une cellule. Celle-ci doit être optimisée, en particulier, pour le travail sous pression. Les différentes microstructures étudiées sont résumées dans le Tableau 4-2. La cellule 1 est celle étudiée dans le paragraphe précédent et sert de référence tout au long de l'étude paramétrique. L'impact de la porosité de l'électrode, de la tortuosité des pores et de la tortuosité de LSCF est étudié. Dans ce modèle, ces paramètres sont considérés indépendants les uns des autres et ne sont pas pris en compte dans le calcul du nombre de TPBs. Pour pouvoir le faire, il faudrait pouvoir détailler la cinétique de la réaction électrochimique et sa relation avec la microstructure dans un micro-modèle [72]. Cette étude se concentre donc sur la fluidique et son influence sur la relation de Butler-Volmer (Eq. 4-3) et, en particulier sur les surtensions de concentration. Une partie de l'étude paramétrique porte sur les surpressions au sein de l'électrode.

Pour pouvoir comparer à la fois l'effet de la microstructure et de la pression sur les performances de l'électrode, les surtensions de l'électrode, η, à 1,5 A.cm^{-2} seront comparées dans ces conditions. Le choix d'un point de fonctionnement à densité de courant élevée permet d'augmenter l'écart des surtensions qui peut être faible selon les cellules étudiées, comme c'était le cas dans la Figure 4-3. En revanche, l'étude de la fluidique et en particulier des gradients de pression dans l'électrode se fait toujours à 1 A.cm^{-2}.

Tableau 4-2 : demi-cellules côté oxygène modélisées avec différentes microstructures d'électrode.

N° cellule	Porosité de l'électrode	Tortuosité des porosités	Tortuosité de LSCF
Cellule 1	0,2	1,56	2,32
Cellule 2	**0,4**	1,56	2,32
Cellule 3	**0,1**	1,56	2,32
Cellule 4	0,2	**4**	2,32
Cellule 5	0,2	**1,2**	2,32
Cellule 6	0,2	**8**	2,32
Cellule 7	0,2	1,56	**1,5**
Cellule 8	0,2	1,56	**4**
Cellule 9	0,2	1,56	**8**

a) Porosité

Trois porosités sont simulées : 10, 20 et 40 %. Le potentiel à forte densité de courant (j=1,5 A.cm^{-2}) représenté sur la Figure 4-8 présente des valeurs différentes et une dépendance à la pression différente selon les porosités. Les comportements des électrodes avec une porosité de 0,4 et 0,2 ne sont pas ou très peu dépendants de la pression. En ce qui concerne l'électrode de la cellule 3 qui a une porosité de 0,1, les surtensions diminuent faiblement, de 10 mV entre 1 et 30 bar. De plus, une variation de potentiel de 20 mV est observée lorsque la porosité varie de 40 à 10 % pour des pressions élevées. Ces variations de potentiel sont faibles par rapport aux surtensions totales de l'électrode.

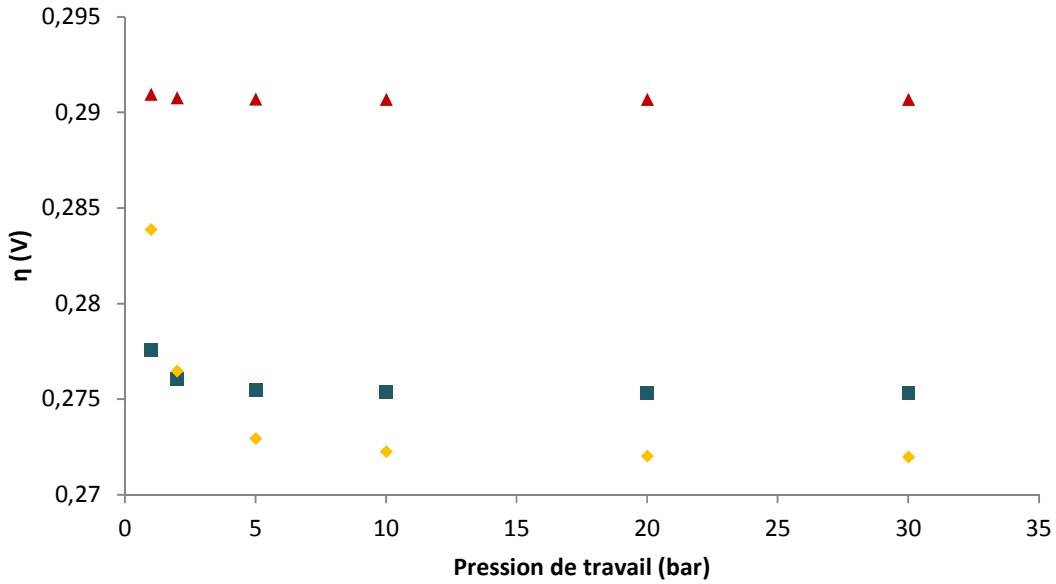


Figure 4-8 : Surtensions de l'électrode à oxygène calculées à 1,5 A.cm^{-2} pour les cellules 1, 2 et 3 respectivement avec des porosités de l'électrode de 10 (◆) , 20 (■) et 40 % (▲) en fonction de la pression

La porosité est reliée à deux phénomènes dans le modèle. La conductivité effective de LSCF et la perméabilité de l'électrode. L'augmentation de la porosité diminue les conductivités, ce qui accentue les surtensions ohmiques dans l'électrode et explique la différence de performance entre les différentes porosités à pression élevée.

Une porosité trop faible de 10 % ne permet pas l'évacuation de l'oxygène produit. Lorsque la porosité diminue, la concentration de celui-ci augmente, tout comme le rapport $C_{O_2}^{TPB}/C_{O_2}^{0}$ dans l'équation de Butler-Volmer (Eq. 4-3). Cette augmentation de concentration est favorable à la

réduction de l'oxygène (sens 2 de la réaction électrochimique de l'Eq. 4-1) et est donc défavorable à la production d'oxygène. Cependant, en augmentant la pression, le rapport de la quantité d'oxygène produit dans l'électrode et de l'oxygène de l'air sous pression est moindre. De ce fait, le rapport $C_{O_2}^{TPB}/C_{O_2}^{0}$ diminue, ainsi que les surtensions de concentration. Cela explique le comportement de la cellule 3 avec la pression.

Sur la Figure 4-9, les gradients de pression dans l'électrode sont représentés pour les trois porosités étudiées, et différentes pressions de travail. Les colonnes bleues, à pression atmosphérique, montrent l'important effet de la porosité sur ce gradient de pression et donc sur le risque de délamination. Le gradient de pression est multiplié par 100 entre une porosité de 40 % et de 10 %. Il est donc très important, lors de l'élaboration de cellules d'électrolyse, de contrôler ce paramètre afin d'éviter la délamination de l'électrode. Quelle que soit la porosité, une diminution similaire des gradients de pression est visible avec l'augmentation de la pression de travail. Selon ces calculs, avec une porosité de 10 % à 10 bar, le gradient de pression équivaut au gradient de pression avec 20 % de porosité à 1 bar.

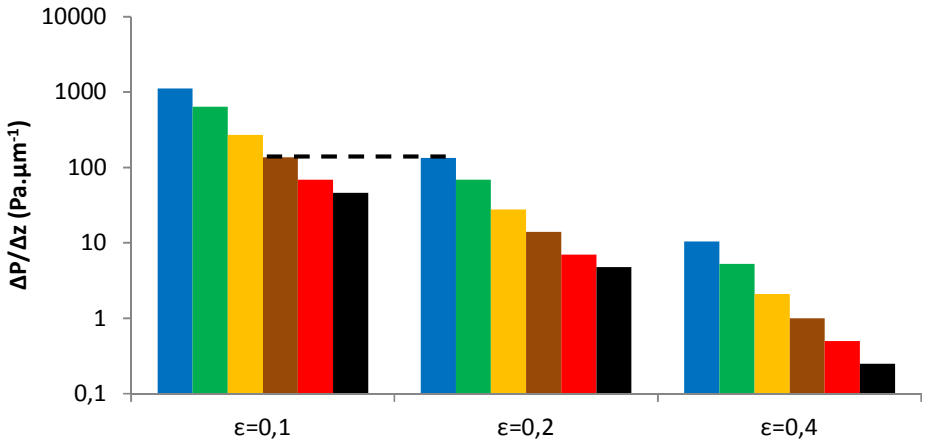


Figure 4-9 : Gradients de pression calculées à j=1 A.cm^{-2} dans l'électrode pour des porosités de 10, 20 et 40 % et à 1 (■), 2 (■), 5 (■), 10 (■), 20 (■) et 30 bar (■)

Le fait de travailler sous pression permet donc l'utilisation d'une électrode à oxygène peu poreuse, sans générer de risque de délamination supplémentaire, et cela est favorable en termes de conductivité effective du matériau et de longueur des TPBs.

b) Tortuosité des pores

Dans ce modèle, la tortuosité de la phase gazeuse n'intervient pas dans l'expression des conductivités effectives mais seulement dans le calcul de la perméabilité de l'électrode et dans les équations de Stockes-Brinkman. Elle est donc liée aux phénomènes de transport dans la phase gazeuse. Lorsque cette tortuosité augmente, le chemin parcouru par le gaz à travers les pores de l'électrode augmente. Les tortuosités étudiées ne permettent pas l'apparition de surtensions de concentration comme c'était le cas avec la cellule 3. Si la tortuosité passe de 1,2 à 8, les surtensions à 1,5 A.cm^{-2} varient de moins de 1 %.

En revanche, cette tortuosité influence le gradient de pression dans l'électrode. La Figure 4-10 les présente pour différentes tortuosités et différentes pressions de travail. Le contrôle de cette tortuosité lors de l'élaboration des cellules est aussi important que celui de la porosité, d'autant plus que la valeur de ce paramètre varie sur une large gamme. Ainsi le gradient de pression augmente d'un facteur six lorsque la tortuosité passe de 1,2 à 8 quelle que soit la pression de travail. Cependant, l'augmentation de cette dernière permet de réduire les surpressions dans l'électrode quelle que soit la tortuosité.

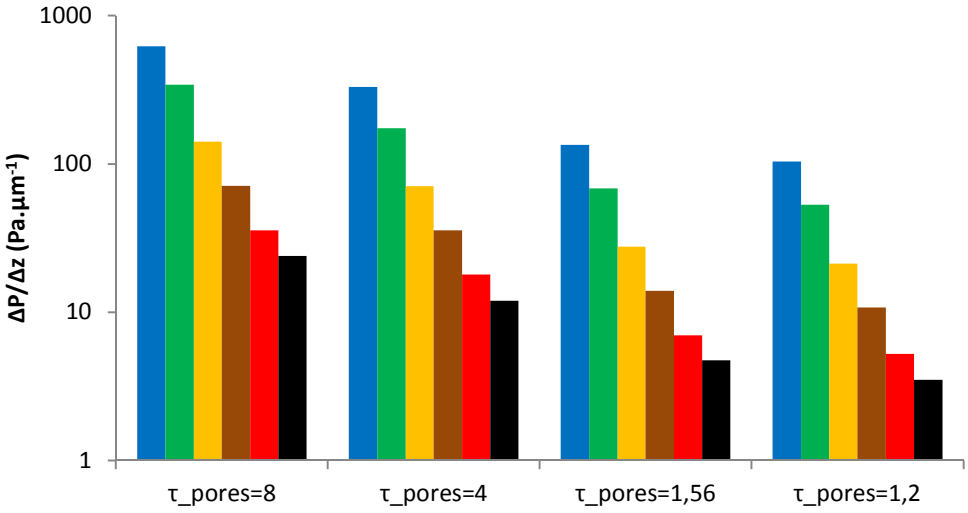


Figure 4-10 : Gradients de pression calculés à j=1 A.cm^{-2} dans l'électrode pour des tortuosités des pores de 8, 4, 1,56 et 1,2 et à 1 ( ), 2 ( ), 5 ( ), 10 ( ), 20 ( ) et 30 bar ( )

La pression permet ainsi de travailler avec des tortuosités plus importantes, en augmentant notamment le nombre de TPBs, sans avoir un risque de délamination élevée.

c) Tortuosité de LSCF

La tortuosité de LSCF est prise en compte dans le calcul des conductivités effectives du matériau. De ce fait, ce paramètre n'a pas d'effet sur la fluidique et sur les gradients de pression dans l'électrode.

La Figure 4-11 présente l'effet de cette tortuosité sur les performances de l'électrode à 1,5 A.cm^{-2}. Les surtensions peuvent diminuer de 70 mV en diminuant cette tortuosité de 8 à 1,5.

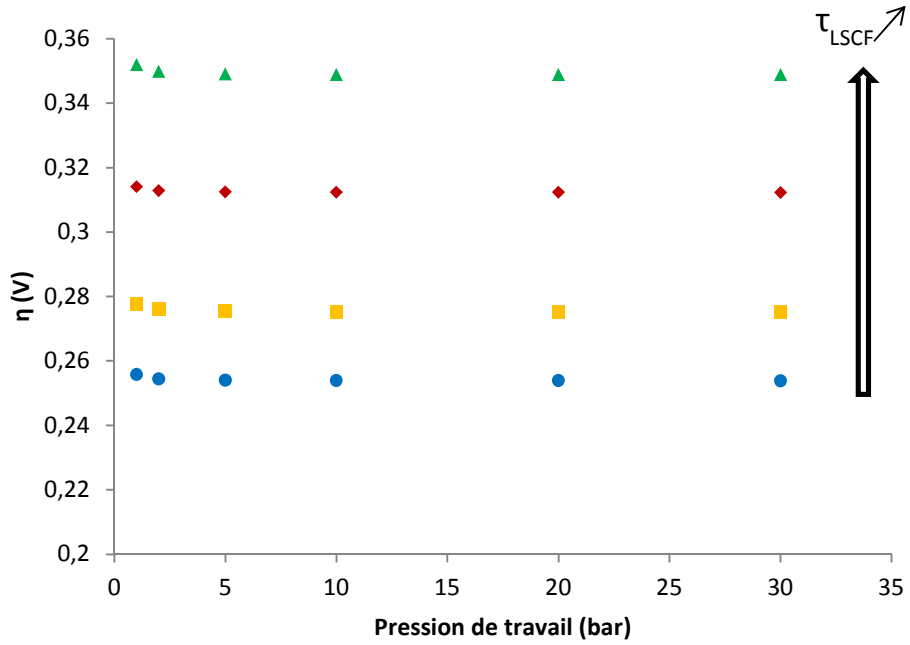


Figure 4-11 Surtensions de l'électrode à oxygène calculées à 1,5 A.cm^{-2} pour les cellules 1, 7, 8 et 9 respectivement avec des tortuosités de LSCF de 8 (▲), 4 (◆), 2,32 (■) et 1,5 (●) en fonction de la pression

Ces résultats tendent à montrer que pour diminuer les surtensions ohmiques (non négligeables au sein de l'électrode), il faut avoir la tortuosité la plus faible possible pour diminuer le chemin des porteurs de charge. Expérimentalement, les tortuosités de LSCF et des pores sont liées, ce qui n'est pas pris en compte dans cette étude, comme il a été expliqué dans le chapitre 2. Une microstructure idéale, compromis entre longueurs des parcours du gaz, des parcours de porteurs de charge et longueurs des TPBs doit donc être trouvée. Tout comme pour le côté hydrogène, un micro-modèle dédié devrait être nécessaire pour faire cette étude.

4.3 Effets couplés de l'épaisseur de chaque couche et de la pression

Différentes épaisseurs d'électrode et d'électrolyte ont été étudiées. Le Tableau 4-3 regroupe les caractéristiques de ces demi-cellules. L'épaisseur de l'électrode varie entre une électrode épaisse de 500 µm, caractéristique des cellules à électrode support, et une électrode mince de 10 µm. Des valeurs intermédiaires de 40 et 100 µm ont également été étudiées. Une cellule avec un électrolyte mince de 10 µm (proche des cellules SOC à électrode H_2 support) a aussi été modélisée.

Tableau 4-3 : demi-cellules côté oxygène modélisées pour différentes épaisseurs de couches minces

N° cellule	Epaisseur de l'électrolyte (µm)	Epaisseur de l'électrode (µm)
Cellule 1	100	40
Cellule 10	100	**100**
Cellule 11	100	**500**
Cellule 12	100	**10**
Cellule 13	**10**	40

a) Epaisseur de l'électrolyte

Tout comme pour le chapitre 3, les modèles de ce chapitre ont une configuration électrolyte support avec un électrolyte de 100 µm d'épaisseur. Une deuxième configuration (cellule 13), avec un électrolyte mince de 10 µm, a été testée. Aucun effet de l'épaisseur de l'électrolyte n'a été observé sur les performances de l'électrode et sur l'effet de la pression sur ces performances. Ces résultats peuvent être visibles sur la Figure 4-13 concernant les densités de courant limite. De la même façon que dans le chapitre précédent, ces calculs confirment que la pression n'influence que les phénomènes aux électrodes.

b) Epaisseur de l'électrode

L'épaisseur de l'électrode est aussi un paramètre fondamental lors de la fabrication des cellules. Tout comme la porosité, l'épaisseur de l'électrode peut avoir une influence aussi bien sur les surtensions ohmiques que sur l'évacuation de l'oxygène produit et la perméabilité du milieu poreux, mais aussi sur le nombre de sites réactionnels. La Figure 4-12 présente les surtensions à 1,5 $A.cm^{-2}$ pour différentes pressions et épaisseurs d'électrodes (de 500 µm à une électrode

mince de 10 µm). A pression élevée, toutes les configurations présentent un palier où les surtensions de concentration sont nulles. Une épaisseur optimale est obtenue à 100 µm. Cependant l'écart maximal entre les configurations présentées n'est que de 30 mV.

Une épaisseur trop faible induit des surtensions d'activation supplémentaires de 30 mV. En effet, au début de ce chapitre, il a été montré que les réactions électrochimiques avaient lieu en majorité dans les 20 µm les plus proches de l'interface électrode/électrolyte. Avec une électrode de 10 µm, le nombre de sites réactionnels est donc réduit.
Avec une épaisseur plus élevée, la résistance ohmique de la cellule augmente. Ce dernier phénomène a peu d'importance étant donnée la valeur élevée de la conductivité électronique de LSCF [12].

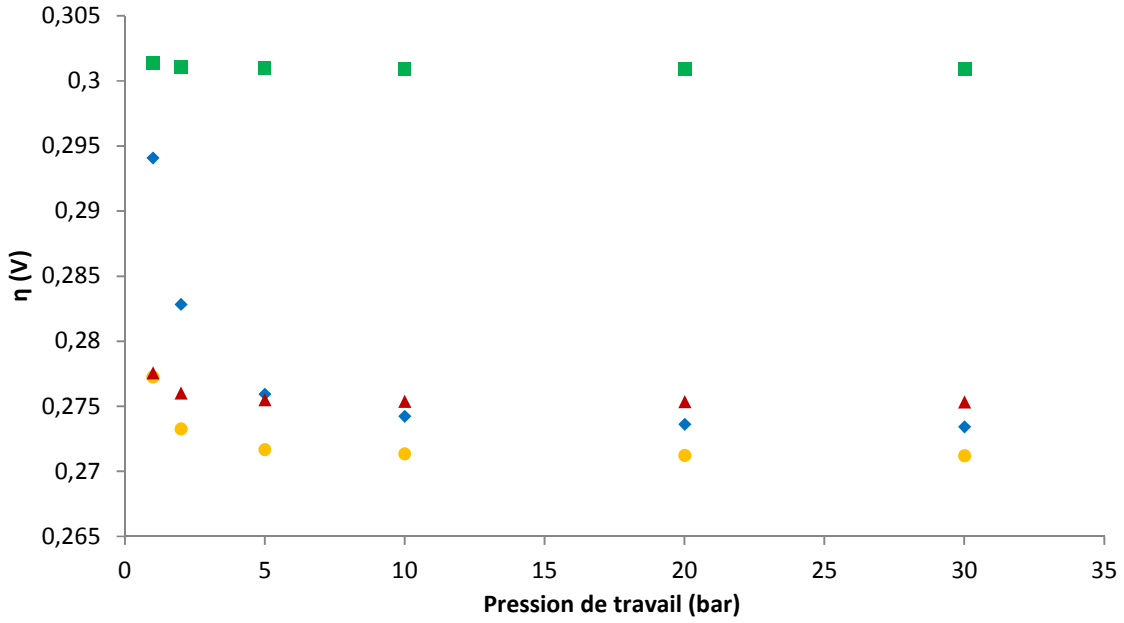


Figure 4-12 : Surtensions de l'électrode à oxygène calculées à 1,5 A.cm^{-2} pour les cellules 1, 11, 12 et 13 respectivement avec des épaisseurs d'électrode de 10 (■), 40 (▲), 100 (●) et 500 µm (◆) en fonction de la pression

A pression atmosphérique, une épaisseur trop importante de 500 µm voire 100 µm implique des surtensions de concentration additionnelles, respectivement de 20 mV et de 5 mV. L'électrode de 500 µm est l'électrode dont les performances sont les plus influencées par la pression. L'évacuation de l'oxygène est plus difficile en augmentant l'épaisseur de l'électrode, ce qui a pour effet d'augmenter les surtensions de concentration.

La Figure 4-13 présente les gradients de pression dans l'électrode pour les différentes épaisseurs d'électrode. Cette épaisseur n'a pas d'effet sur le gradient de pression. Les suppressions sont donc proportionnelles à l'épaisseur de l'électrode.

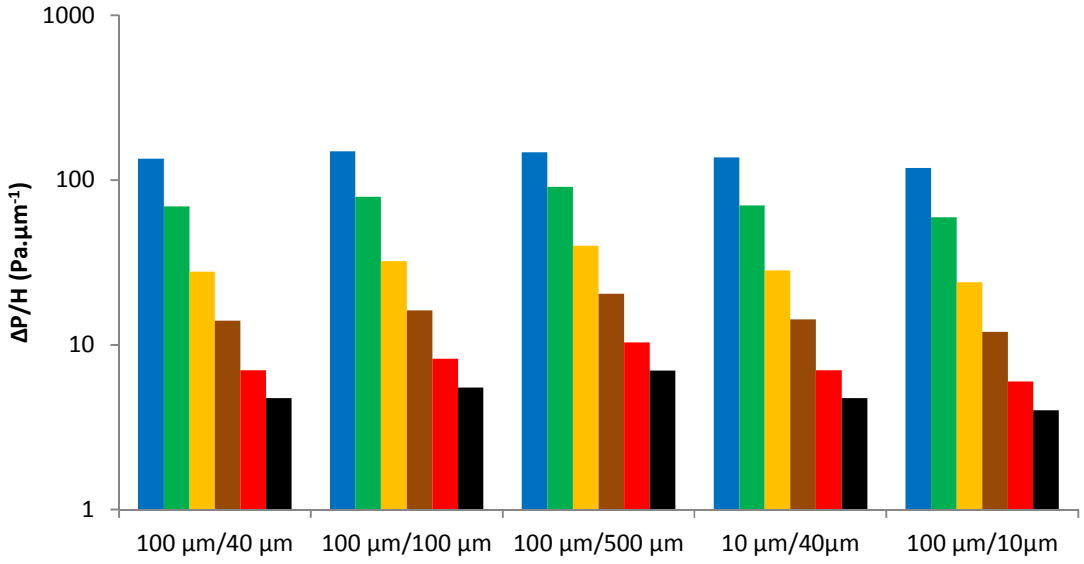


Figure 4-13 : Gradients de pression calculés à j=1 A.cm^{-2} dans l'électrode pour différentes épaisseurs d'électrolyte et d'électrode (électrolyte/électrode) et à 1 (■), 2 (■), 5 (■), 10 (■), 20 (■) et 30 bar (■)

La pression permet de travailler avec des électrodes épaisses sans perte de performance et sans risque de délamination accru, et donc potentiellement avec des cellules dont l'électrode est l'électrode à oxygène.

4.4 Effets couplés des conditions opératoires et de la pression

Les conditions opératoires sont étudiées dans ce paragraphe, en particulier la température et la composition du gaz d'entrée. Les différentes conditions étudiées sont regroupées dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Demi-cellules côté oxygène modélisées avec différentes conditions opératoires

N° cellule	Gaz d'entrée	Température (°C)
Cellule 1	Air	800
Cellule 14	Air	**650**
Cellule 15	Air	**700**
Cellule 16	Air	**750**
Cellule 17	Air	**850**
Cellule 18	**N_2**	800

a) Température

La température a un effet à la fois sur la densité de courant d'échange (Eq. 2-16), les conductivités (Eq. 2-2, Eq. 2-10, Eq. 2-11 et Eq. 2-12), la diffusion et les équations de Stokes-Brinkman (Eq. 1-44). La température permet de réduire les surtensions ohmiques, de concentration et d'activation. L'effet de la température sur le potentiel d'équilibre $E_{eq}^{O_2}$ a été présenté dans la partie 4.1.

La Figure 4-14 présente les surtensions de l'électrode à 1,5 A.cm^{-2} pour différentes températures et pressions. L'effet de la température est beaucoup plus important sur les surtensions que sur le potentiel d'équilibre. Celui-ci ne varie que de 5 mV alors que les surtensions d'électrode diminuent de 150 mV entre 650 et 850 °C. La conductivité de 3YSZ et la densité de courant d'échange sont les deux paramètres les plus influencés par la température. En revanche, la température n'a aucune influence sur l'effet de la pression. Quelle que soit la température, la pression n'a pas d'effet sur les performances de ces cellules.

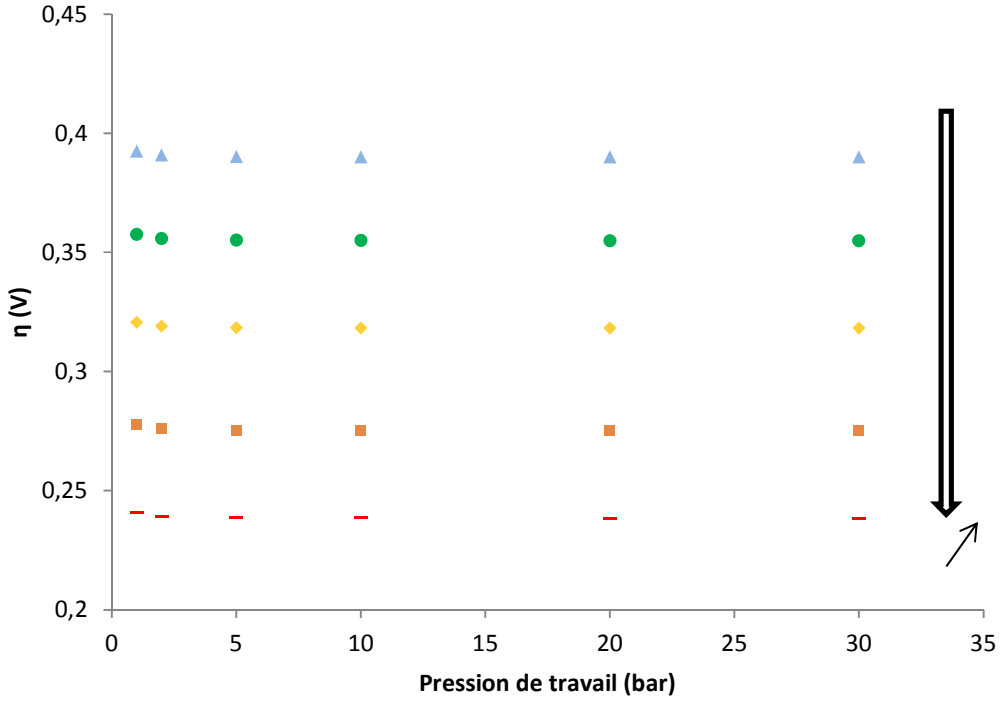


Figure 4-14 : Surtensions de l'électrode à oxygène calculées à 1,5 A.cm^{-2} pour les cellules 1, 14, 15, 16 et 17 respectivement à 650 (▲), 700 (●), 750 (◆), 800 (■) et 850 °C (–) en fonction de la préssion

De plus, la température n'a pas d'effet sur les surpressions dans l'électrode, mais elle permet de travailler à plus forte densité de courant en réduisant les surtensions. Comme c'est à haute température que le risque de délamination peut être le plus élevé, le travail sous pression est le plus intéressant à 850 °C qu'à 650 °C.

b) Composition du gaz d'entrée

Deux compositions de gaz d'entrée ont été considérées : l'air (21 mol% d'O_2) et l'azote (avec 0,01 mol% d'O_2). Une composition avec une concentration plus faible d'oxygène ne permet pas la résolution du calcul. Cette différence de concentration en oxygène a une influence sur le potentiel d'équilibre, $E_{eq}^{O_2}$, de la réaction électrochimique (Eq. 4-1). Celui-ci diminue de 165 mV en passant d'un gaz d'entrée avec 21 mol% d'oxygène à un gaz d'entrée avec 0,01 mol% d'oxygène. La Figure 4-15 représente les courbes de polarisation de l'électrode pour les deux teneur en oxygène du gaz d'entrée à pression atmosphérique. Les courbes présentent bien une partie avec un profil logarithmique à faible densité de courant puis une partie linéaire au-delà de 0,3 A.cm^{-2}. Les parties linéaires des deux courbes sont parallèles. L'écart entre les deux

correspond à 165 mV. En effet cette valeur de 165 mV se retrouve dans le calcul de l'équation de Butler-Volmer (Eq. 4-3) et du potentiel d'équilibre. Dans l'équation de Butler-Volmer, il correspond au changement du rapport $C_{O_2}^0/C_{O_2}^{TPB}$ pour des densités de courant élevées. La concentration aux points triples ne dépend pas du gaz d'entrée car l'oxygène présent provient essentiellement de la production par la réaction électrochimique. Cependant, la concentration en entrée du canal de gaz, $C_{O_2}^0$, varie d'un rapport 0,21/0,01. Dans le calcul du potentiel d'équilibre, le rapport P_{O_2}/P^0 varie aussi d'un rapport 0,21/0,01 à j=0 A.cm^{-2} entre les deux conditions.

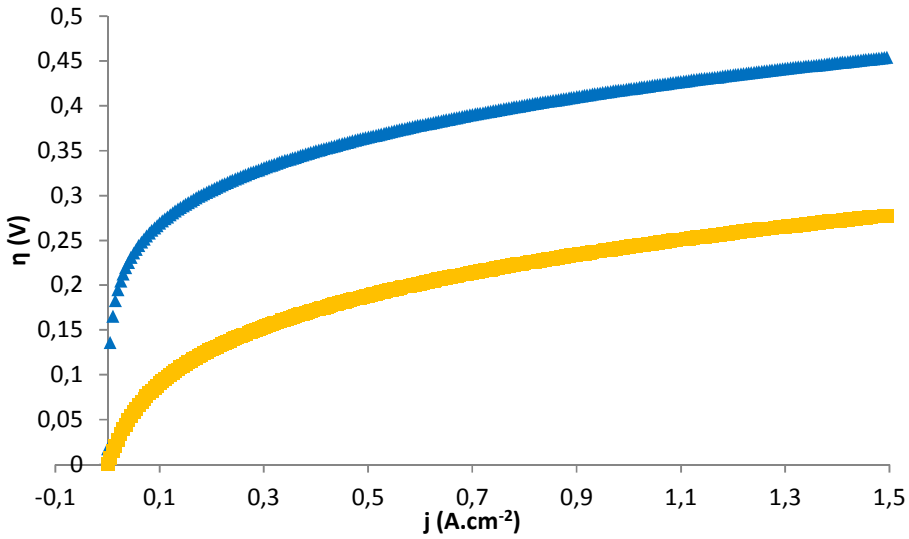


Figure 4-15 : Courbes de polarisation de l'électrode à oxygène pour les cellules 1 et 18 avec respectivement de l'air (■) et de l'azote avec 0,01 % d'oxygène (▲) en gaz d'entrée

Dans une cellule complète, le potentiel de Nernst subirait donc le même écart de 165 mV entre les deux compositions. La courbe bleue sous azote serait alors translatée de 165 mV. Les parties linéaires des deux courbes seraient alors superposées. En effet, comme il a été rappelé précédemment, à forte densité de courant les concentrations en oxygène aux TPBs sont similaires. De plus, l'évacuation du gaz n'est pas modifiée par la composition du gaz car la diffusion de l'oxygène est faible par rapport à la convection.

Finalement, l'effet de la pression sur les performances n'est pas modifié par le gaz d'entrée et le gaz d'entrée n'a pas d'effet sur les surpressions au sein de l'électrode.

4.5 Conclusions de l'effet de la pression sur l'électrode à oxygène

Contrairement à l'électrode à hydrogène, la tension réversible de l'électrode à oxygène, et donc l'énergie électrique minimale pour oxyder les ions oxyde en oxygène, augmente avec la pression de travail. Entre 1 et 30 bar, celle-ci augmente de 77 mV. Cette différence de potentiel est défavorable mais faible par rapport à la tension de travail d'une cellule complète travaillant à l'autotherme à 1, 3V.

En ce qui concerne les performances de l'électrode, la pression a relativement peu d'effet. L'effet est plutôt positif si la microstructure ne permet pas l'évacuation correcte de l'oxygène produit avec une porosité faible ou une tortuosité élevée.

De plus, selon le modèle, la pression peut être bénéfique pour éviter la délamination de l'électrode. Celle-ci apparait lorsque le gradient de pression devient trop important dans l'électrode à cause de la production localisée d'oxygène. Ces surpressions sont d'autant plus importantes que l'évacuation du gaz est difficile à cause de la microstructure ou de l'épaisseur de l'électrode non adaptée. La pression permet alors, quelles que soient les conditions, de faire baisser le gradient de pression dans l'électrode d'environ 96 %.

Selon les modèles, le travail sous pression côté oxygène et côté hydrogène permet donc d'utiliser des cellules à forte densité de courant sans être limité par des surtensions de concentration trop importantes et par une dégradation de l'électrode à oxygène à cause de la délamination.

Chapitre 5 Mise en place d'un banc expérimental pour l'étude de l'électrode à oxygène sous pression

Une première étude de l'électrode à oxygène a été menée grâce à la modélisation et a été présentée dans le chapitre précédent. Afin de valider les résultats de la simulation et comprendre l'effet de la pression sur la cinétique, un banc mono-atmosphère de mesures électrochimiques fonctionnant de 1 à 30 bar et jusqu'à 850 °C a été développé. Grâce à ce dispositif, des mesures électrochimiques sur des cellules symétriques avec une troisième électrode de référence et des mesures de conductivité électrique sur des pastilles ont été entreprises. Les résultats obtenus seront décrits dans le chapitre 6. Ce chapitre présente la description du banc, des techniques expérimentales et de la fabrication des cellules et des pastilles.

5.1 Description du montage

Ce montage est une pièce unique. En effet il n'existe pas de dispositifs commerciaux pouvant fonctionner à une pression de 30 bar et à haute température (850 °C). Un prototype de recherche a donc été conçu et construit en collaboration entre le CEA Le Ripault et HP Systems.

a) Autoclave et four

Cette étude a été menée dans un autoclave fonctionnant jusqu'à 850 °C et 30 bar, développé par le CEA en partenariat avec l'entreprise HP Systems, qui l'a construit. Ce montage est décrit dans la Figure 5-1. L'autoclave a un volume utile de l'ordre d'un litre et est constitué de deux parties. Le corps est plongé dans un four alors que la tête est située au-dessus, hors du four, dans une zone de température plus basse (environ 200 °C). Cette partie supérieure permet le passage des gaz, d'un thermocouple et des fils électriques pour les mesures électrochimiques. Une bague est vissée pour maintenir la tête sur le corps. Un jeu de six vis sur la bague permet de renforcer ce maintien. L'étanchéité est assurée grâce à un contact cône/cône à la jonction de la tête et du corps de l'autoclave.

La pression dans l'enceinte est obtenue à partir de la décompression d'une bouteille de gaz de 200 bar. Un jeu de vannes en sortie, piloté par un automate, permet de réguler la pression dans l'enceinte par rapport à la pression imposée en entrée.

Le système a été conçu pour opérer avec de l'air et des gaz appauvris ou enrichis en oxygène. De la vapeur d'eau, de l'hydrogène et éventuellement un montage à deux atmosphères peuvent être envisagés si les dispositifs de sécurité évoluent pour prendre en compte les risques liés aux gaz inflammables et explosifs comme l'hydrogène. En effet, cinq passages étanches permettent le passage de gaz ou de thermocouples, ce qui permet théoriquement d'avoir une atmosphère composée d'air et une atmosphère composée de vapeur d'eau et d'hydrogène. Dans le cas de notre étude, seuls trois passages sont utilisés pour permettre l'arrivée et la sortie de l'air ainsi que le passage d'un thermocouple interne, et seule cette atmosphère a été étudiée. De plus, quatre passages d'électrode, isolés électriquement du reste du montage, permettent de relier électriquement les cellules au potentiostat et au module d'analyse par spectroscopie d'impédance.

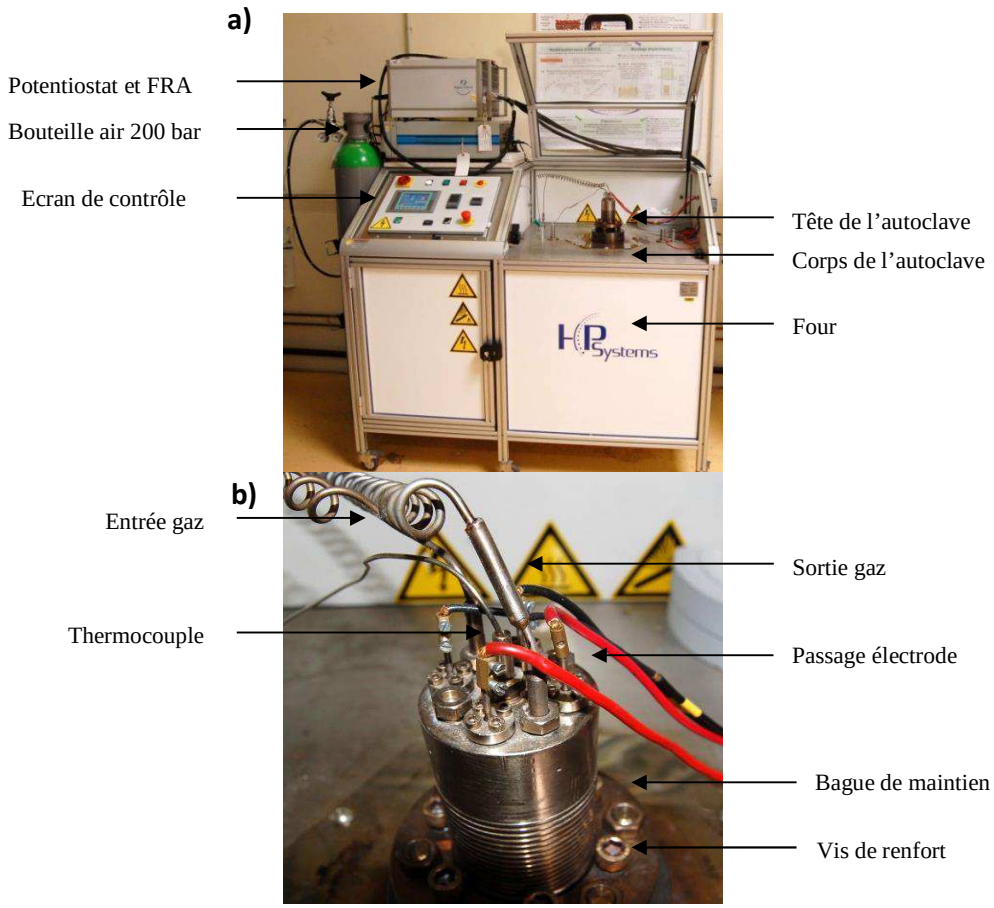


Figure 5-1 : Description du dispositif expérimental conçu pour la réalisation des mesures électriques et électrochimiques à haute température et haute pression. a) dispositif complet et b) tête de l'autoclave

b) Support de la cellule

Dans l'autoclave, la cellule est placée dans un montage céramique en MACOR® suspendu grâce à des tiges fixées sur la tête de l'autoclave et plongeant dans le corps de celui-ci. Le schéma et les photos de ce montage sont présentés sur la Figure 5-2**.** La description des électrodes et de leur fonction est présentée dans la partie 5.2. La face de la cellule avec l'électrode de travail est placée vers le bas. Deux fils de platine sont connectés sur une grille (3600 mailles.cm^{-2}) également en platine en contact avec l'électrode. Ces deux fils permettent de dissocier le passage du courant et la mesure du potentiel et la grille de platine permet le collectage du courant sur toute la surface de l'électrode. La face avec la contre-électrode et l'électrode de référence est placée en haut. Un seul fil est relié à la grille de la contre-électrode car il ne sert qu'à la circulation du courant. Un dernier fil de mesure de potentiel est relié à l'électrode de référence. Ce fil est collé sur cette dernière électrode et est fritté avec celle-ci pour permettre un meilleur contact. Afin d'améliorer les contacts de la contre-électrode et de l'électrode de travail avec les grilles de platine, une charge correspondant à 200 g.cm^{-2} est appliquée sur la cellule. Un chargement supérieur n'est pas possible en raison du volume restreint de l'autoclave. Le platine est utilisé pour toutes les grilles permettant le collectage du courant et tous les fils à l'intérieur de l'autoclave. Ce métal a une très bonne conductivité et permet de travailler dans la gamme de température et de pression de l'autoclave

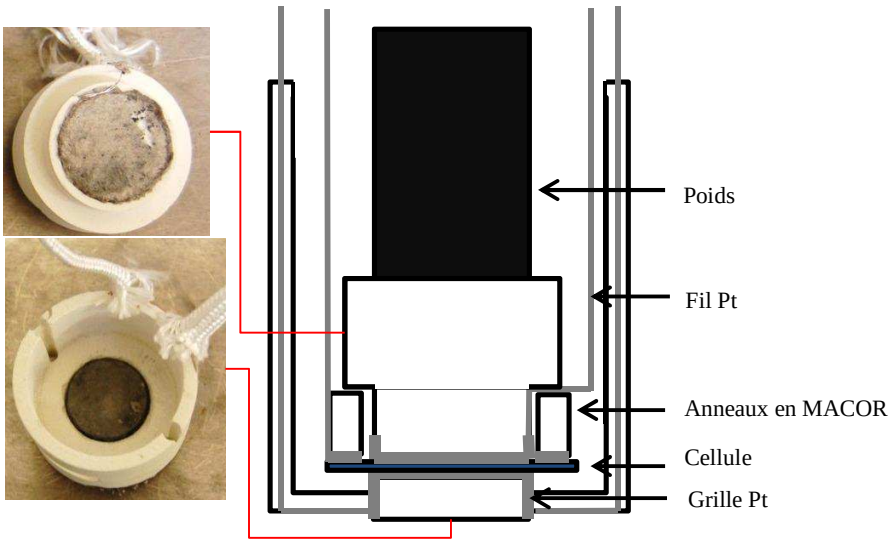


Figure 5-2 : Schéma et photographies du montage en MACOR® accueillant la cellule dans l'autoclave.

c) Risques et sécurités

Lors de la conception de ce dispositif, différents problèmes de sécurité ont été pris en compte pour éviter les risques liés à la pression (rupture mécanique de l'enceinte) et à la température (risque de brûlure). Les risques d'explosion à partir d'un gaz inflammable ne sont pas pris en compte car le seul gaz utilisé est l'air.

Pour prévenir le risque d'éclatement, quatre barrières technologiques sont mises en place. Une sonde de pression permet d'actionner les vannes de dépressurisation en sortie et de fermer la vanne entre la bouteille et l'autoclave en cas de surpression au-delà de 30 bar. Une soupape de sécurité tarée à 35 bar est également positionnée dans le dispositif en cas d'un disfonctionnement de la dépressurisation précédemment mentionnée. La pression d'entrée est contrôlée par un détendeur et l'enceinte a subi une épreuve à 70 bar alors que la pression de fonctionnement ne doit pas dépasser 30 bar.

De plus, la sécurité du four ne permet pas de dépasser une température maximale de 950 °C. Enfin, une vitre de protection permet d'éviter les contacts avec les parties chaudes en cours de fonctionnement.

d) Difficultés rencontrées

Ce banc de test est un prototype, combinant un appareil fonctionnant à la fois sous pression (1 à 30 bar), à haute température (25 à 850 °C) et permettant des mesures électrochimiques. En plus des 18 mois nécessaires à la conception et à la fabrication du four, certaines difficultés ont été rencontrées au cours de la mise en route du banc, puis en fonctionnement. Elles ont exigé un arrêt de celui-ci et un retour de certaines pièces chez le constructeur qui a toujours su résoudre ces problèmes. Les problèmes principaux rencontrés avec ce banc sont décrits dans la suite de ce paragraphe. Ils permettent de rendre compte de la complexité de la mise en service d'un tel banc.

Des premiers problèmes ont été rencontrés avec les éléments chauffants four. Sa puissance a été sous-évaluée, dans un premier temps, et a dû être renforcée dès le début des essais. Ensuite, un des colliers chauffants, se dilatant avec la température, venait en contact avec

l'autoclave et créait un court-circuit systématique au-dessus de 800 °C. Ce problème a nécessité un retour chez le constructeur du four d'un mois.

D'autre part, la température élevée de fonctionnement était un véritable défi technologique lors de la conception de ce système sous pression. Malgré le choix de matériaux adaptés, une légère déformation au niveau des cônes d'étanchéité après plusieurs mois d'utilisation a conduit à des microfuites. Le reprofilage de ces parties a dû être entrepris. Le même problème s'est posé avec le pas de vis de la bague de serrage. Enfin, les vis permettant le maintien de la bague de serrage étaient initialement trop proches des zones chaudes, en s'appuyant sur le haut du corps situé à la sortie du four, ce qui conduit leur fragilisation et leur rupture lors du desserrage. Elles ont été éloignées des zones chaudes en s'appuyant sur des plots qui ont pris leur place dans le montage.

Ce sont les principaux problèmes qui ont été rencontrés sur le banc. Ceux-ci ont retardé les mesures de quelques mois. Les premiers essais ont pu commencer pendant l'été 2013, cependant, chaque retour chez le constructeur a fait perdre deux à trois semaines supplémentaires.

De plus, le montage électrochimique apporte aussi des difficultés, étant donné le nombre important de contacts, les passages d'électrodes et l'exiguïté de l'autoclave. Finalement, seulement deux essais sous pression sont présentés dans le chapitre 6, même si d'autres ont été réalisés mais ils n'apportent pas d'informations supplémentaires ou les tests n'ont pas pu être menés à terme.

5.2 Fabrication des cellules symétriques

a) Configuration à trois électrodes

Pour pouvoir étudier l'effet de la pression sur l'électrode à oxygène grâce au montage 850 °C/30 bar mono-atmosphère décrit dans la partie 5.1, des cellules à trois électrodes ont été choisies (Figure 5-6). Ces trois électrodes sont une électrode de travail en LSCF, une contre-électrode symétrique à cette première également en LSCF et une électrode de référence annulaire en platine. Le placement des électrodes, en particulier de l'électrode de référence, est très

important pour ne pas engendrer d'artefacts lors des mesures électrochimiques. Trois règles doivent ainsi être respectées.

Règle n°1 : La référence doit être placée à une distance minimale des autres électrodes, au moins trois fois égale à l'épaisseur de l'électrolyte [138].

Cette règle permet de placer l'électrode dans une région de potentiel uniforme et constant, qui n'est ni influencée par le courant ni par les fréquences de ce courant dans le cas de mesures d'impédance.

Règle n°2 : L'électrode de travail et la contre-électrode doivent être parfaitement symétriques [138–142].

Si les deux électrodes sont décalées d'une distance δ comme il est indiqué sur la Figure 5-3, des surtensions additionnelles sont visibles sur les mesures électrochimiques. Ces décalages sont dus aux lignes de courants déformées entre les deux électrodes. Ces surtensions sont positives si la distance entre l'électrode de travail et la référence est plus grande que la distance entre la contre-électrode et l'électrode de référence et négatives dans le cas contraire. De ce fait, les mesures doivent être calibrées selon la géométrie réelle de la cellule.

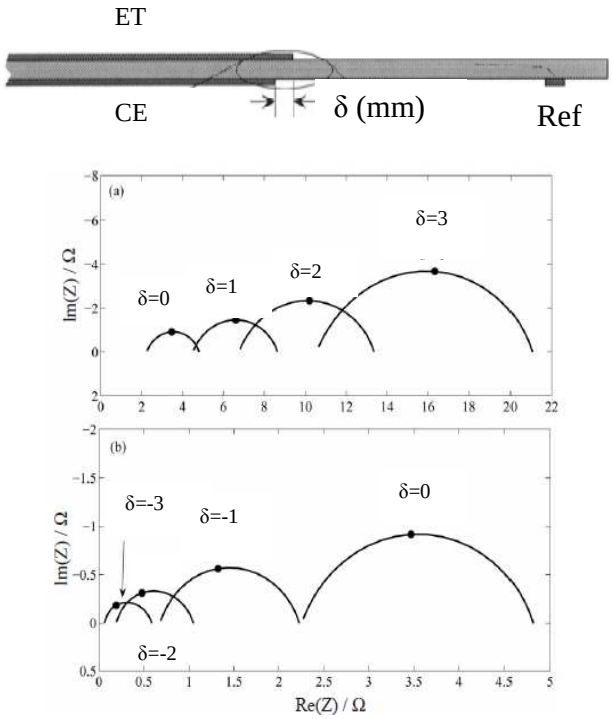


Figure 5-3 : Effet sur les diagrammes de Nyquist de l'asymétrie de l'électrode de travail et de la contre-électrode avec une configuration à trois électrodes [138]

Cependant, avec l'utilisation d'une électrode annulaire, entourant l'électrode de travail ou la contre-électrode, la surtension totale due au décalage géométrique est la moyenne de toutes les surtensions négatives et positives mesurées le long de l'électrode de référence [140–142]. Cette moyenne illustrée sur la Figure 5-4 est nulle car les décalages positifs d'un côté deviennent négatifs de l'autre. Cette configuration permet donc de se passer d'un calibrage préalable.

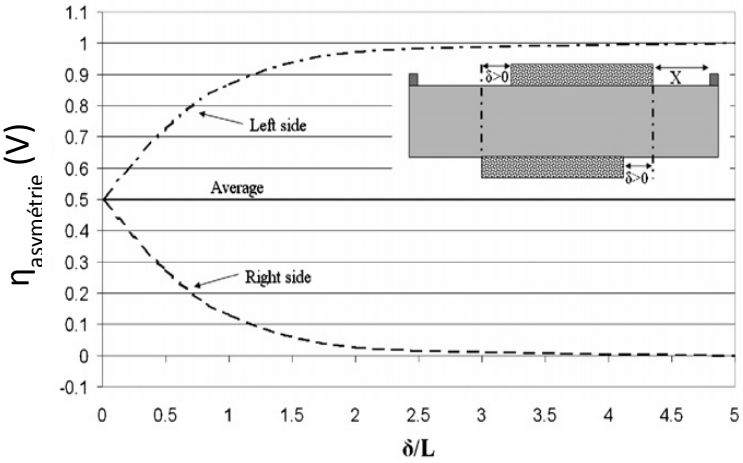


Figure 5-4 : Moyennes des surtensions dues à l'asymétrie de l'électrode de travail et de la contre-électrode mesurées avec une électrode de référence annulaire.

Règle n°3 : Les cinétiques de l'électrode de travail et de la contre-électrode doivent être similaires [143].

La Figure 5-5 présente les diagrammes de Nyquist d'une cellule symétrique dont les deux électrodes ont des cinétiques différentes. Cette figure présente les diagrammes pour la cellule complète (Z_{tot}) et pour chaque électrode mesurée grâce à un montage à trois électrodes (Z_1 et Z_2). Concernant l'impédance totale (Z_{tot}), on constate que les réponses des deux électrodes sont décalées en fréquence, ceci s'expliquant par le fait que les capacités associées à chacune des cinétiques sont différentes. Lors de la mesure de l'impédance d'une électrode seule, des artefacts peuvent apparaître à haute (Z_1) ou à basse (Z_2) fréquence dans le domaine de fréquences pour lequel la cinétique réactionnelle de la contre-électrode est limitante. Ces artefacts ne font pas partie des mécanismes réactionnels de l'électrode étudiée malgré leur présence sur les diagrammes d'impédance des électrodes.

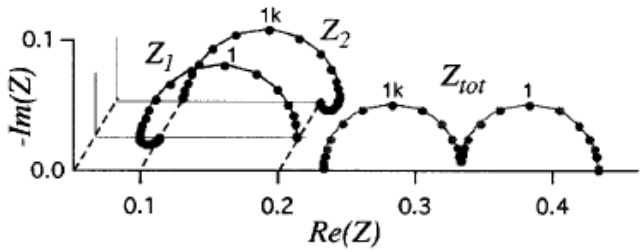


Figure 5-5 : Artefacts visibles sur les diagrammes de Nyquist à haute et basse fréquence mesurés grâce à un montage à trois électrodes lorsque les deux électrodes ont des cinétiques différentes [143].

Finalement, pour respecter ces trois règles, les cellules symétriques étudiées dans ce document consistent en un empilement de différentes couches sur un électrolyte épais de 3YSZ, 100 µm d'épaisseur et de diamètre 50 mm. De part et autre de cet électrolyte est sérigraphiée une couche d'interface en CGO d'un diamètre de 33 mm qui permet d'éviter les réactions parasites entre LSCF et YSZ (cf chapitre 1). Sur cette couche, l'électrode en LSCF de diamètre 30 mm est ajoutée. Enfin un anneau de platine est ajouté sur une des faces avec des diamètres intérieur et extérieur respectivement de 42 et 46 mm. La Figure 5-6 schématise l'empilement des différentes couches.

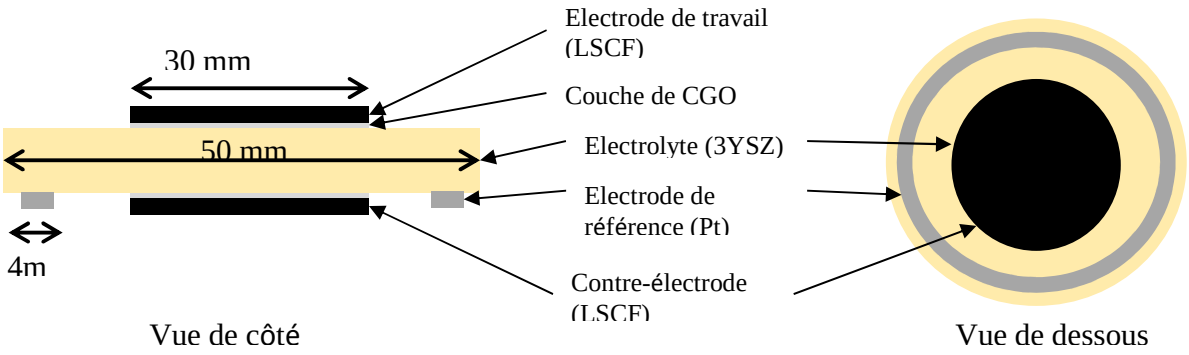


Figure 5-6 : Schéma des cellules symétriques avec électrode en LSCF et électrode de référence étudiées.

Avec cette configuration, la règle n°1 est respectée puisque la distance entre la contre-électrode et l'électrode de référence est égale à 60 fois l'épaisseur de l'électrode. Le décalage entre l'électrode de travail et la contre-électrode est au maximum de 0,5 mm, soit un rapport de ce décalage sur l'épaisseur de l'électrode au maximum de 5. Cependant, une configuration annulaire de l'électrode de référence permet de se passer du calibrage imposé par la règle n°2. Enfin, les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique seront effectuées à l'OCV ce qui permet aux deux électrodes de fonctionner avec la même cinétique et ainsi d'éviter les artefacts aux hautes et basses fréquences comme présenté dans la règle n°3.

Sous courant, l'électrode de travail fonctionne en mode électrolyseur et la contre-électrode, fonctionne en mode pile à combustible. L'électrode de référence en platine est nécessaire pour étudier les phénomènes uniquement à l'électrode de travail. Les potentiels sont ainsi mesurés entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, le courant circule quant à lui entre

l'électrode de travail et la contre-électrode. La fabrication des différentes couches est décrite dans la suite de cette partie.

b) Couches de CGO

Les électrolytes épais utilisés sont des supports commerciaux en 3YSZ (HC Stark® ou Kerafol®). Sur ces supports, une à trois passes de CGO sont sérigraphiées à partir d'une encre fabriquée au CEA. Un écran de diamètre 33 mm est utilisé. Le centrage des passes se fait grâce à des repères visuels apposés sur l'écran. Après chaque passe, l'encre déposée est séchée à l'étuve entre 65 et 85 °C pendant 20 à 30 mn.

Le CGO est ensuite fritté pendant 1h entre 1100 °C et 1300 °C avec une rampe de montée de 100°C/h. La Figure 5-7a présente la cellule après le frittage de CGO.

c) Electrodes en LSCF

Les électrodes de LSCF sont sérigraphiées sur la couche de CGO frittée. Une à trois passes d'encre commerciale de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0.,8}O_{3-\delta}$ (Fuel Cell Materials) sont sérigraphiées avec un écran de diamètre 30 mm. Le centrage est aussi réalisé grâce à un repère visuel sur l'écran. Après chaque passe, l'encre est séchée à l'étuve entre 65 et 85 °C pendant 20 à 30 minutes. Le traitement thermique de la couche déposée est commun à celui de l'anneau de platine décrit dans le paragraphe suivant. La Figure 5-7b présente l'électrode de travail en LSCF après frittage. La couche de CGO est visible en blanc sous celle de LSCF.

d) Anneau de platine

Pour sérigraphier l'anneau de platine, une encre (Fuel Cell Materials) et un écran permettant le dépôt d'un anneau de diamètres interne/externe 42/46 mm sont utilisés. Cet anneau n'est déposé que sur une face (celle de la contre électrode). Il nécessite quatre passes suivies de 20 à 30 minutes de séchage entre 65 et 85 °C. Comme pour les autres électrodes, le centrage de cet anneau est important. Le platine et LSCF sont cofrittés à 1000 °C pendant 2h avec une rampe de 100 °C/h. Pour améliorer les contacts entre l'anneau de platine et le fil relié au potentiostat, un fil de platine est placé sur l'anneau et maintenu grâce à un poids pendant le frittage. Cette opération permet de solidariser le fil avec l'anneau sérigraphié. Le résultat final avec la couche

de CGO, l'électrode de LSCF, l'anneau de platine et le fil de platine est présenté sur la Figure 5-7c.

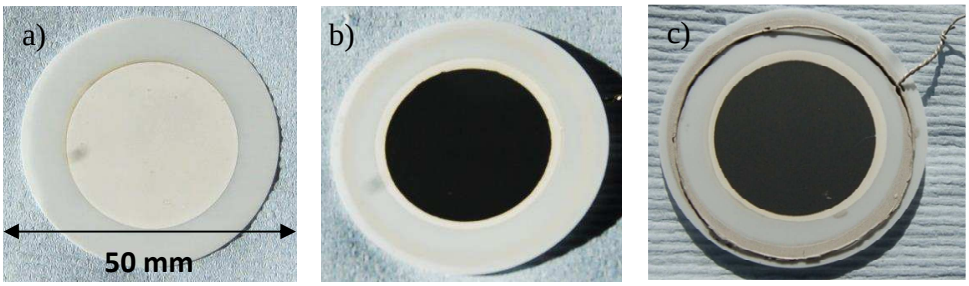


Figure 5-7: Photographies de la cellule après chaque étape de dépôt avec successivement a) la couche de CGO, b) la couche de LSCF et c) l'anneau et le fil de platine.

Deux architectures d'électrode ont été étudiées. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 5-1**.** L'épaisseur de l'électrode varie d'une électrode épaisse de 21 µm à une électrode fine de 7 µm. D'autres cellules avec des épaisseurs d'électrode et de couche de CGO ont été fabriquées mais seuls les résultats des tests de ces deux cellules sont exploités et présentés dans le chapitre 6. La cellule β n'a été testée que jusqu'à 20 bar en raison de fuites dans le montage qui n'ont pas permis d'opérer à plus haute pression.

Tableau 5-1 : Caractéristiques des cellules symétriques fabriquées.

N° Cellule	α	β
Nombre de passe CGO	1 (3-4 µm)	1
Nombre de passe LSCF	3 (21 µm)	1 (7 µm)

5.3 Procédure pour l'étude des cellules symétriques

a) Montage

Lors du montage de la cellule, un soin tout particulier est donné aux contacts entre les fils de platine, les grilles de platine et les passages d'électrode de l'autoclave. De même, tout contact entre les fils de deux électrodes différentes ou avec la masse du système est prohibé. Ces vérifications sont réalisées à chaque étape du montage. Une fois les vérifications faites, la partie haute de l'autoclave soutenant la cellule est descendue dans la partie basse de l'autoclave, puis la bague de verrouillage est serrée. Avant d'initier la chauffe du four, l'étanchéité est vérifiée à

froid. Le temps de montage est compris entre une et deux heures selon les difficultés rencontrées. La température du four est alors programmée pour atteindre 650 °C à l'intérieur de l'autoclave avec une rampe de 40 °C/h.

b) Tests électrochimiques

A chaque température (650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C), cinq pressions sont testées (1, 5, 10, 20, 30 bar avec 1 bar correspondant à la pression atmosphérique). Un temps d'attente de une à deux heures entre chaque température et de 15 minutes entre chaque pression est nécessaire pour s'assurer de l'homogénéité des conditions opératoires dans l'autoclave. Pour chacune de ces conditions de température et de pression, un diagramme d'impédance et une courbe de polarisation sont enregistrés. La description de ces techniques est faite dans le paragraphe suivant.

5.4 Techniques expérimentales pour l'étude des cellules symétriques

a) Mesure de courbes de polarisation et chronopotentiométrie

L'enregistrement de la tension en fonction d'une densité de courant imposée au système permet de connaître les performances générales d'une cellule ou d'une demi-cellule.

Les courbes de polarisation sont réalisées en mesurant le potentiel en fonction de densités de courant imposées. Des exemples de courbes de polarisation de différentes électrodes à oxygène sont donnés sur la Figure 5-8a. Ces courbes de polarisation permettent de déterminer les performances générales de la cellule en calculant la résistance surfacique spécifique de la cellule (ASR pour *area specific resistance*). Celle-ci correspond à la pente de la courbe de polarisation (Eq. 5-1) dans la partie linéaire.

$$ASR = \left|\frac{\Delta U}{\Delta j}\right| \qquad \text{Eq. 5-1}$$

Cette partie linéaire correspond compte essentiellement les surtensions ohmiques, mais les surtensions de concentration et d'activation contribuent également à la valeur de l'ASR (écart aux chutes ohmiques théoriques).

La chronopotentiométrie permet de suivre l'évolution d'un potentiel au cours du temps à une densité de courant fixe. Avec le temps, la valeur de l'ASR augmente à cause des dégradations au sein de l'électrode, et la valeur du potentiel augmente également dans le cas de l'étude de l'électrode à oxygène d'un électrolyseur. La chronopotentiométrie permet ainsi de suivre l'évolution de ces dégradations. Un exemple de chronopotentiométrie d'une cellule d'électrolyse métal support est présenté dans la Figure 5-8b. Le voltage augmente avec le temps alors que la température et la densité de courant imposées sont stables. Les surtensions de la cellule augmentent, ce qui indique des dégradations.

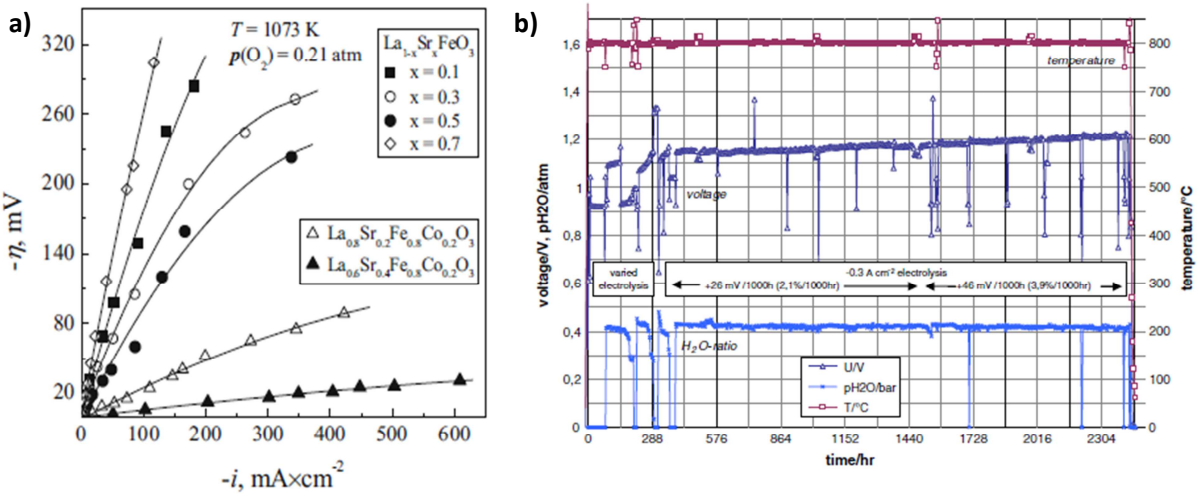


Figure 5-8 : a) Courbes de polarisation de différentes électrodes à oxygène [144] **et b) vieillissement et chronopotentiométrie d'une cellule d'électrolyse à métal support à une densité de courant de -0,3 A.cm^{-2} et à 800 °C** [145]

Dans cette étude, ces mesures ont été effectuées grâce à un Solartron 1480 Multistat ou un Solartron Modulab avec booster 2A.

b) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique étudie la réponse d'un système électrochimique à une perturbation par un signal électrique sinusoïdal. Une tension sinusoïdale U(ω) (avec ω=2πf) d'amplitude constante (U_0) et de fréquence (f) variable est appliquée en entrée. L'amplitude (I_0) et le déphasage (φ) du

courant alternatif en sortie sont analysés. L'impédance, grandeur complexe, résultant de cette analyse est définie par l'expression suivante :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 exp(j\omega)}{I_0 exp(j(\omega+\varphi))} = \frac{U_0}{I_0} exp(-j\varphi) = |Z| exp(-j\varphi) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{Eq. 5-2}$$

Il est aussi possible d'imposer un courant alternatif en entrée et d'analyser la tension en sortie.

L'impédance est fonction de la pulsation (fréquence) du signal d'entrée. La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste donc à mesurer l'impédance du système sur une large gamme de fréquences. La représentation de cette mesure peut avoir différentes formes utiles à l'électrochimiste :

- le diagramme de Nyquist représente –Z''=*f* (Z'), paramétré en fréquences ;
- le diagramme de Bode représente $log|Z| = f(\log(\omega))$ et $\varphi = f(\log(\omega))$.

Les principaux phénomènes électrochimiques correspondent à des circuits électriques équivalents et ont donc une signature dans un diagramme de Nyquist et correspondent à un (ou des) changement(s) de pente sur le diagramme de Bode. Les principaux circuits équivalents, leur allure sur le diagramme de Nyquist et les constantes caractéristiques liées aux électrodes de type LSCF sont présentés dans le chapitre 1 et dans les annexes B à D.

Les mesures d'impédance sont réalisées avec un potentiostat Solartron 1480 Multistat et un FRA Solartron 1255 ou grâce à un Solartron Modulab avec booster 2A et avec une amplitude de 10 mV ou 20 mV sur une gamme de fréquence allant de 10^6 Hz à 10^{-1} Hz enregistrés avec dix points par décade. L'analyse des diagrammes d'impédance a été effectuée grâce au logiciel Zview.

5.5 Mesures de conductivité de LSCF

Comme nous le verrons dans le chapitre 6, il a été nécessaire de mesurer la conductivité électrique de LSCF en fonction de la pression. LSCF est un matériau à la fois conducteur ionique et conducteur électronique (MIEC). Deux techniques différentes sont utilisées pour mesurer la conductivité totale et la conductivité ionique du matériau. La conductivité électronique est calculée en soustrayant la conductivité ionique à la conductivité totale. Cependant, cette dernière étant bien plus faible que la conductivité électronique, la conductivité électrique totale peut être assimilée à la conductivité électronique. Ces mesures sont menées sous pression grâce au banc 850 °C/ 30 bar.

a) Fabrication des pastilles

Les conductivités sont mesurées sur des pastilles de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0.,8}O_{3-\delta}$ à partir de poudre fournie par Fuel Cell Materials. 50 g de poudre de LSCF sont mélangés à 3 % massique de liant (PAF 35) dans 50 mL d'eau puis le mélange est séché à 80 °C sous agitation sous air. La poudre obtenue est broyée puis introduite dans une presse uni-axiale (moule de diamètre de 34 mm sous une pression de 100 MPa). Les pastilles résultantes sont alors frittées à 1000 °C pendant 2h après une étape de déliantage à 500 °C. Les pastilles utilisées pour la mesure des conductivités ioniques, une électrode bloquante en CGO est ajoutée par *spin-coating* sur chacune des faces de la pastille. Les deux catégories de pastille subissent de nouveau un traitement thermique au-dessus de 1000 °C pour fritter la couche de CGO sur la pastille concernée. Elles auront ainsi subi les mêmes traitements thermiques. Les pastilles obtenues mesurent 2,1 mm d'épaisseur et 30 mm de diamètre. La porosité mesurée par densité hydrostatique est de 0,2.

Les mesures des conductivités s'effectuent dans l'autoclave selon deux techniques distinctes suivant le type de conductivité considérée, totale ou ionique.

b) Mesure de la conductivité totale par mesure quatre pointes

Pour effectuer ces mesures, une pastille sans électrode bloquante est utilisée. La conductivité électrique totale de LSCF est donc mesurée. Celle-ci est élevée et du même ordre de grandeur

que la conductivité des fils. La technique choisie pour les mesures d'une conductivité aussi élevée est la technique de mesure quatre pointes [146].

Dans cette technique, quatre pointes de platine sont mises en contact avec la surface de la pastille comme le décrit la Figure 5-9. Les contacts extérieurs servent au passage du courant alors que les contacts intérieurs servent à la mesure du potentiel. Le montage est placé dans l'autoclave pour effectuer les mesures à la température et à la pression souhaitée.

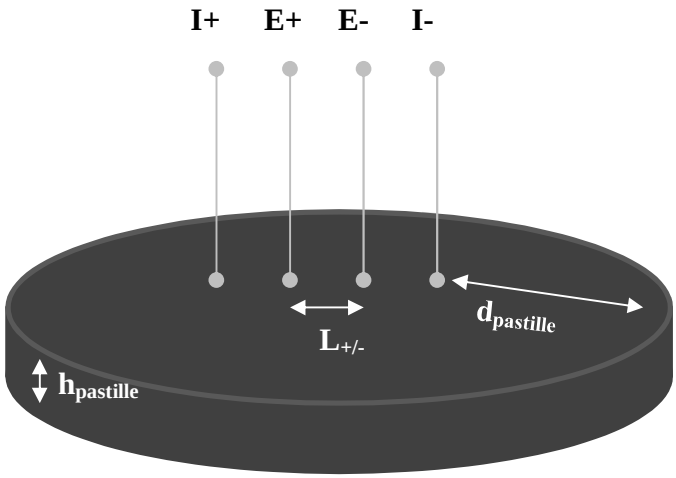


Figure 5-9 : Schéma d'un montage quatre pointes pour la mesure de conductivité totale d'une pastille de LSCF.

Dans le cas d'un milieu semi infini la conductivité du matériau serait (Eq. 5-3) :

$$\sigma = \frac{(I^+ - I^-)}{2\pi L_{+/-}(E^+ - E^-)} \qquad \text{Eq. 5-3}$$

Avec $L_{+/-}$ la distance entre les deux pointes de la mesure de la tension.

Cependant, dans le cas de couches d'épaisseur connue, la géométrie de la cellule est importante dans le calcul pour déterminer les conductivités. Les mesures sont corrigées par un facteur de géométrie K (Eq. 5-4 et Eq. 5-5) qui dépend du rapport $h_{pastille}/L_{+/-}$. Ce facteur permet de prendre en compte la déformation des lignes de courant au sein du matériau.

Si $h_{pastille}/L_{+/-} < 0{,}5$ $\sigma = \frac{(I^+ - I^-)}{4{,}53 h_{pastille}(E^+ - E^-)}$ Eq. 5-4

Si $h_{pastille}/L_{+/-} > 0{,}5$ $\sigma = \frac{(I^+ - I^-)}{4{,}53 h_{pastille} K(E^+ - E^-)}$ Eq. 5-5

Ici, le facteur K est de 0,87.

De plus, pour ne pas subir des effets de bord, les pointes de platine doivent vérifier que $d_{pastille} > 5L_{+/-}$ [146]**.** Dans cette étude $d_{pastille}$= 25 mm et $L_{+/-}$=2 mm donc $d_{pastille}$=12,5$L_{+/-}$ ce qui vérifié bien $d_{pastille} > 5L_{+/-}$.

c) Mesure de la conductivité ionique de LSCF avec électrode bloquante

SI la conductivité de LSCF est mesurée directement comme décrit précédemment alors les deux conductivités ionique et électronique du matériau sont mesurées. Pour pouvoir mesurer la conductivité ionique de LSCF seule, il faut pouvoir bloquer la mobilité des électrons. De ce fait, une électrode bloquante, avec une conductivité électronique nulle est ajoutée de part et d'autre de la pastille de LSCF. Cette électrode est constituée de CGO.

La chute de potentiel est mesurée directement sur les électrodes de CGO. La conductivité ionique dépend alors de l'épaisseur de la pastille ($h_{pastille}$) et de la surface géométrique des faces ($S_{pastille}$) servant au passage du courant. La conductivité est alors calculée grâce à l'Eq. 5-6 suivante :

$$\sigma = \frac{(I^+ - I^-)h_{pastille}}{S_{pastille}(E^+ - E^-)} \quad \text{Eq. 5-6}$$

Dans notre cas, la couche de CGO ne fait que quelques micromètres d'épaisseur. La résistivité de cette couche fine par rapport à celle de la pastille de 2,3 mm d'épaisseur est considérée comme négligeable.

Les résultats obtenus grâce à ces techniques expérimentales, permettant d'étudier l'effet de la pression sur l'électrode à oxygène d'un électrolyseur, sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 6 Etude expérimentale de l'électrode à oxygène sous pression

Les cellules α et β, et les techniques expérimentales explicitées dans le chapitre précédent permettent de vérifier le comportement réel de l'électrode à oxygène d'une SOEC fonctionnant sous pression. La conclusion du chapitre 4 dédié à la simulation du fonctionnement de l'électrode à oxygène sous pression, est que la pression est défavorable thermodynamiquement à la production d'oxygène mais qu'elle n'a pas d'effet sur les performances. Ce chapitre doit permettre de confirmer ou d'infirmer cette conclusion et de comprendre l'effet de la pression sur l'électrode.

6.1 Etude des courbes de polarisation sous pression

Les courbes de polarisation permettent de comparer les performances des électrodes avec celles calculées dans le chapitre 4. Elles présentent les surtensions de la demi-cellule ou de l'électrode en fonction de la densité de courant. Les surtensions de l'électrode correspondent aux surtensions de concentration et aux surtensions d'activation. Les surtensions ohmiques sont considérées comme majoritairement dues à l'électrolyte en 3YSZ et aux contacts entre l'électrode et les grilles de platine. De ce fait, selon l'Eq. 1-6, elles sont obtenues à partir des courbes de polarisation mesurées sur les demi-cellules grâce au montage à trois électrodes auxquelles la chute ohmique calculée à partir des diagrammes d'impédance (partie 6.3) est soustraite.

A 800 °C, ces chutes ohmiques ont pour valeur 2,3 $\Omega.cm^2$ dans la cellule α et 0,6 $\Omega.cm^2$ dans la cellule β. La chute ohmique est importante dans ces cellules à cause de l'électrolyte épais en 3YSZ. Les chutes ohmiques des deux cellules doivent normalement être très proches car les électrolytes commerciaux utilisés ont la même épaisseur et la même composition. La valeur supérieure pour la cellule α provient du montage utilisé pour cette cellule dans lequel le collectage du courant n'était pas optimisé. Les mauvais contacts entre les électrodes et les grilles de platine n'ont pas pu être corrigés par l'ajout de poids sur la cellule, limité à 200 $g.cm^{-2}$, à cause du faible volume de l'autoclave. De plus, l'étude de la cellule β est limitée à 20 bar à cause de problèmes d'étanchéité. Le fait d'étudier les deux cellules permet de connaître l'effet de la pression sur une électrode performante (cellule β) et jusqu'à 30 bar (cellule α). La suite de

l'étude montrera que les deux cellules ont le même comportement vis-à-vis de la pression, ce qui confirmera les observations.

La Figure 6-1 présente les surtensions des demi-cellules et des électrodes en fonction de la densité de courant de la cellule α et de la cellule β à 800 °C et pour différentes pressions en mode électrolyseur. Quelle que soit la pression, les surtensions sont plus élevées dans la cellule α. En effet, les problèmes de collectage impactent tous les mécanismes de la cellule. Cependant, l'effet de la pression est le même pour les deux cellules. Cet effet est d'autant plus visible sur les surtensions de l'électrode que la chute ohmique de l'électrolyte, importante et indépendante de la pression, a été retranchée. En augmentant la pression de 1 à 5 bar, les surtensions de l'électrode diminuent fortement (de 67 % dans la cellule α et de 48 % dans la cellule β à 100 mA.cm^{-2}). Au-delà de 5 bar, la pression n'influence plus les surtensions, qui restent très proches.

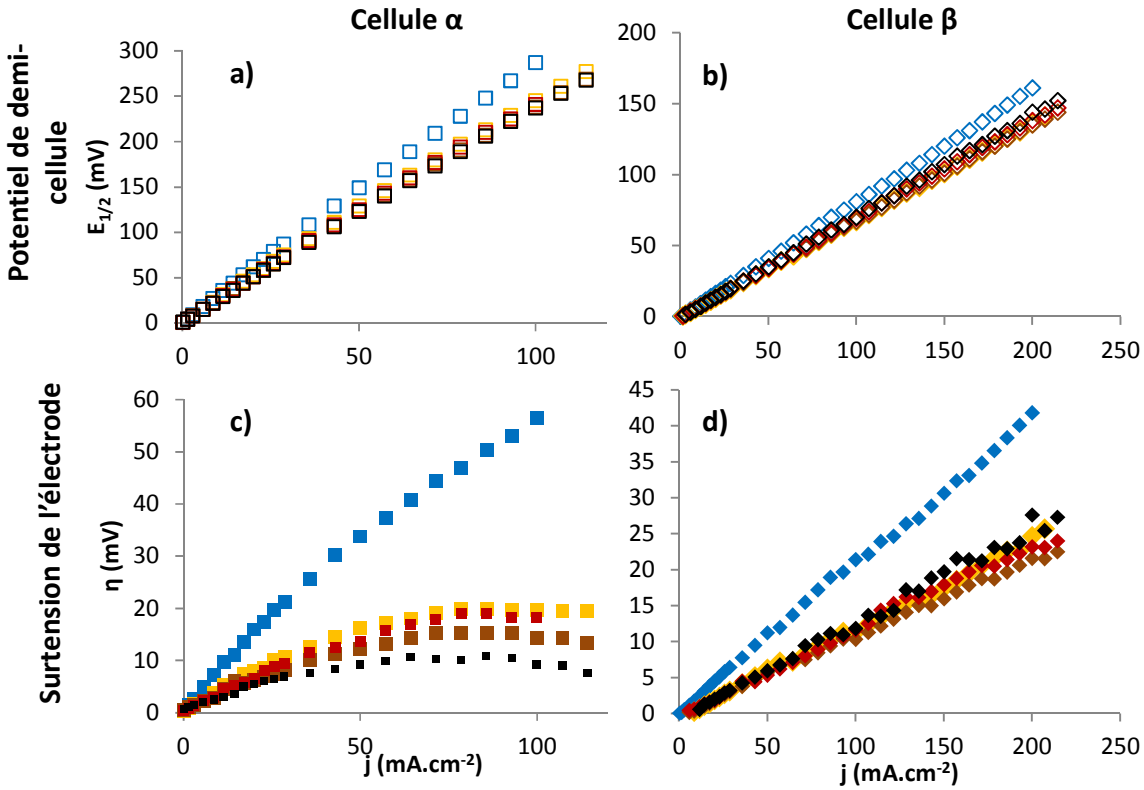


Figure 6-1 : Surtensions a) de la demi-cellule α, b) de la demi-cellule β, c) de l'électrode de la cellule α et d) de l'électrode de la cellule β en fonction de la densité de courant obtenues à 800 °C et mesurées à 1 (▪), 5 (▪), 10 (▪), 20 (▪) et 30 bar (▪)

Ce comportement de l'électrode à oxygène n'était pas prévu par le modèle décrit dans le chapitre 4. Trois hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces courbes.

Hypothèse 1 : La pression influence la circulation du gaz et les surtensions de concentration,

Hypothèse 2 : La pression améliore la conductivité du matériau d'électrode,

Hypothèse 3 : La pression améliore la cinétique de la réaction électrochimique.

Le modèle a permis de montrer que la pression diminuait les surtensions de concentration dans le cas d'électrodes avec des porosités faibles ou des tortuosités élevées. Cette amélioration était de quelques millivolts, insuffisants pour expliquer le gain important sur les courbes de polarisation, observées, par exemple, sur la Figure 4-8. Les deux autres hypothèses seront donc vérifiées dans la suite de ce chapitre.

6.2 Effet de la pression sur la conductivité de LSCF

Le banc à haute pression et à haute température décrit dans le chapitre 5 permet aussi de faire des mesures de conductivité sous pression sur des pastilles. Ces mesures permettent d'étudier la deuxième hypothèse formulée précédemment.

Le matériau d'électrode à oxygène étudié, LSCF ($La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$), est un MIEC. Ces deux conductivités, ionique et électronique, peuvent être influencées par la pression de façons différentes étant donné qu'elles mettent en jeu des mécanismes différents. Deux expériences ont donc été mises en œuvre pour déterminer de manière distincte ces deux conductivités. La conductivité ionique est mesurée séparément grâce aux électrodes bloquantes décrites dans le chapitre 5 et la conductivité électronique est considérée égale à la conductivité totale car le rapport de la conductivité électronique sur la conductivité ionique de LSCF est d'environ 10 000 [7].

La description de la fabrication des pastilles et des techniques expérimentales ayant permis de réaliser ces mesures a été effectuée dans le chapitre 5.

a) Effet de la pression sur la conductivité totale

La Figure 6-2 représente la conductivité totale de LSCF mesurée avec la technique quatre pointes présentée dans la Figure 5-9 à différentes pressions. Les mesures ont été corrigées de la porosité selon la loi de Bruggeman (Eq. 2-14). Les points bleus représentent la conductivité à pression atmosphérique. Lorsque la température augmente entre 400 et 600 °C, la conductivité augmente légèrement et atteint une valeur maximale de 200 $S.cm^{-1}$. Dans cette partie, LSCF se comporte comme un semi-conducteur. L'augmentation de la conductivité s'explique par la formation d'une lacune et d'un électron (en suivant l'Eq. 6-1), réaction activée thermiquement [147]. Le nombre de porteurs de charge augmente donc avec la température.

$$O_O^x \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- + 0{,}5O_2 \qquad \text{Eq. 6-1}$$

Au-delà de 600 °C, la conductivité diminue. Le matériau se comporte alors comme un métal. Cette baisse de la conductivité totale et donc de la conductivité électronique à pression atmosphérique est expliquée par les recombinaisons de Co^{4+} et Fe^{4+} en Co^{3+} et Fe^{3+}, favorisées à ces températures. Ces réductions consomment des électrons [12].

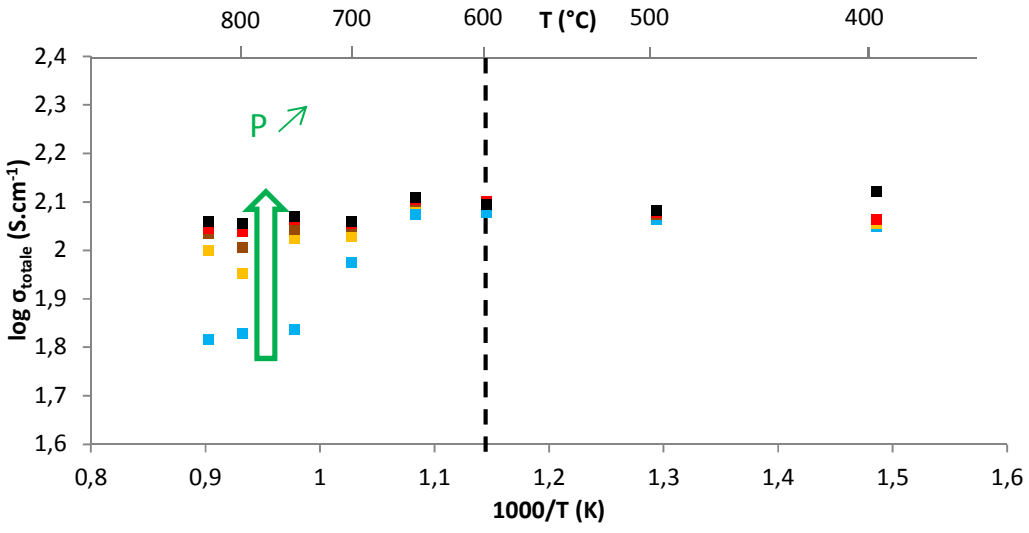


Figure 6-2 : Conductivité totale de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ en fonction de la température mesurée à 1 (▪), 5 (▪), 10 (▪), 20 (▪) et 30 (▪) bar

Avec l'augmentation de la pression, le comportement de type métallique au-dessus de 600 °C est atténué et la conductivité est presque constante avec la température au-dessus de 20 bar. La pression permet ainsi d'améliorer la valeur de la conductivité électronique à haute température. A 800 °C, elle est doublée en passant de 1 à 30 bar. Ce phénomène s'explique par les réactions des Eq. 6-2 et Eq. 6-3 suivantes qui produisent des Co^{4+} et des Fe^{4+} :

$$2Co_{Co}^{x} + V_{O}^{\bullet\bullet} + 0{,}5O_2 \leftrightarrow 2Co_{Co}^{\bullet} + O_{O}^{x} \qquad \text{Eq. 6-2}$$

$$2Fe_{Fe}^{x} + V_{O}^{\bullet\bullet} + 0{,}5O_2 \leftrightarrow 2Fe_{Fe}^{\bullet} + O_{O}^{x} \qquad \text{Eq. 6-3}$$

Ces réactions sont favorisées avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène et compensent la recombinaison du fer et du cobalt.

Le modèle a ensuite été utilisé afin de vérifier si le comportement de la conductivité totale vis-à-vis de la pression pouvait expliquer celui des courbes de polarisation. La Figure 6-3 présente les surtensions de l'électrode calculées avec le modèle de la cellule 1 mais avec deux valeurs de conductivité électronique correspondant à celles mesurées à pression atmosphérique (70 $S.cm^{-1}$) et sous pression (115 $S.cm^{-1}$) à 800 °C. Les deux courbes se superposent sur toute la gamme de courant étudiée.

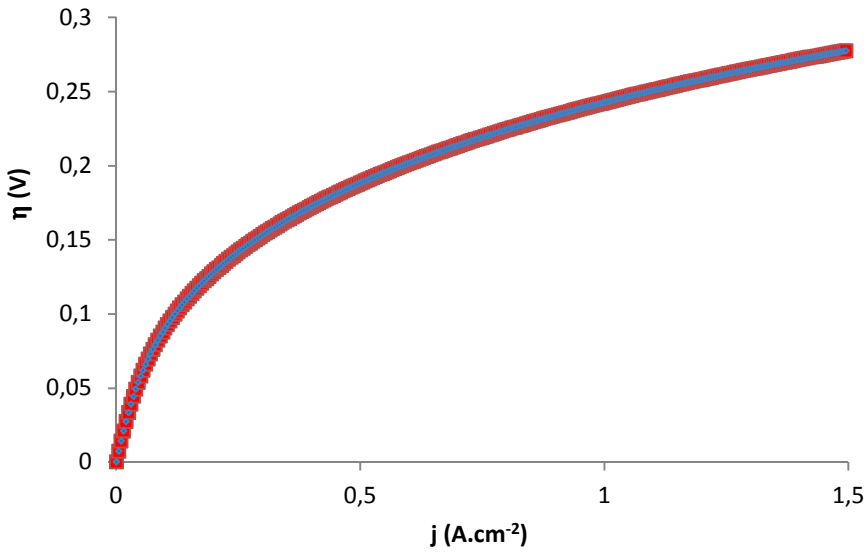


Figure 6-3 : Courbes de polarisation calculées pour la cellule 1 avec $\sigma_{LSCF,e}$=215 $S.cm^{-1}$ (▪) et $\sigma_{LSCF,e}$=430 $S.cm^{-1}$ (▪)

L'augmentation de la conductivité électronique de LSCF n'a donc pas d'effet sur les courbes de polarisation. Cette conductivité n'est pas limitante dans les électrodes à oxygène car la résistivité électronique de LSCF est trop faible par rapport aux autres surtensions d'activation et à la résistivité ionique de LSCF.

b) Effet de la pression sur la conductivité ionique

La Figure 6-4 présente les conductivités ioniques de pastilles de LSCF mesurées avec la méthode des électrodes bloquantes présentée dans le chapitre 5. Les mesures ont été corrigées de la porosité avec la loi de Bruggeman (Eq. 2-14).

La conductivité ionique de LSCF provient de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau. Ces lacunes apparaissent suivant les mécanismes décrits précédemment (Eq. 6-1 à Eq. 6-3). La conductivité ionique de ce matériau dépend de la température en suivant une loi d'Arrhenius [11] : elle augmente avec la température, avec une énergie d'activation de 73 kJ.mol^{-1}.

Lorsque la pression augmente de 1 bar à 30 bar, les valeurs de conductivité et les énergies d'activation restent inchangées. La concentration des lacunes ne varie donc pas de façon significative dans cette gamme de pression.

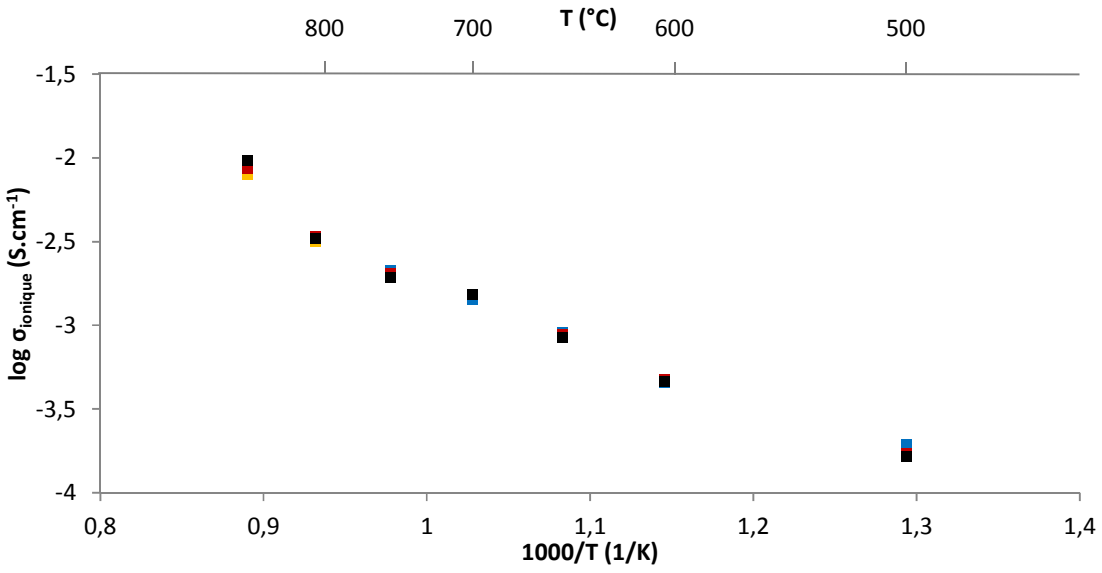


Figure 6-4 : Conductivité ionique de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0.,8}O_{3-\delta}$ en fonction de la température mesurée à 1 (▪), 5 (▪), 10 (▪), 20 (▪) et 30 (▪) bar

La conductivité électronique de LSCF varie avec la pression mais cela n'a pas d'influence sur les performances de l'électrode et la conductivité ionique est insensible à la pression. L'allure et l'évolution des courbes de polarisation ne peuvent donc pas être expliquées par l'hypothèse 2. L'hypothèse 3, concernant l'influence de la pression sur la cinétique de la réaction électrochimique est donc la dernière hypothèse pouvant expliquer le comportement des courbes de polarisation. Cette étude est menée par spectroscopie d'impédance électrochimique et est présentée dans les deux prochaines parties de ce chapitre.

6.3 Etude des diagrammes d'impédance à pression atmosphérique

Les cinétiques des électrodes à oxygène des cellules α et β ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes températures et différentes pressions. La première étape de l'étude de ces diagrammes consiste à modéliser les différentes contributions visibles à pression atmosphérique grâce à un circuit électrique équivalent. Chaque élément du circuit équivalent est choisi grâce à des travaux issus de la littérature sur LSCF et sur les MIEC. Les diagrammes seront ensuite modélisés avec ce circuit ce qui permettra de connaître la valeur de chaque élément constitutif pour chaque contribution physique.

La détermination de ce circuit équivalent est ici présentée pour la cellule α mais elle est identique pour la cellule β. Les Figure 6-5a et 6-5b représentent respectivement les diagrammes de Nyquist et de Bode pour la cellule α à 800 °C et à pression atmosphérique. L'analyse de ces deux diagrammes, en lien avec la littérature présentée dans le chapitre 1, permet d'y associer le circuit équivalent présenté dans la Figure 6-5c. Il comprend les éléments suivants :

- une inductance L ($f>10^4$ hz), représentant la contribution des fils électriques,
- une résistance en série R_s ($f\approx10^4$ Hz), représentant les chutes ohmiques de la cellule, somme des contacts et de la conductivité ionique de 3YSZ et de LSCF,
- un élément de Gerischer Ge_{chem} (10^1 Hz$<f<10^4$ Hz), représentatif de la réaction électrochimique, l'adsorption/désorption de l'oxygène et la diffusion de celui-ci à la surface de l'électrode [116,117],

- une résistance en parallèle avec un élément à phase constante (*constant phase element* CPE) R_{ti}//CPE_{ti} (1 Hz<f<10 Hz), représentant le transfert des ions oxyde entre l'électrode et l'électrolyte [116,117],
- une résistance en parallèle avec un élément CPE R_{gaz}//CPE_{gaz} (f<1 Hz), représentant la diffusion de l'oxygène gazeux et donc les surtensions de concentration [148].

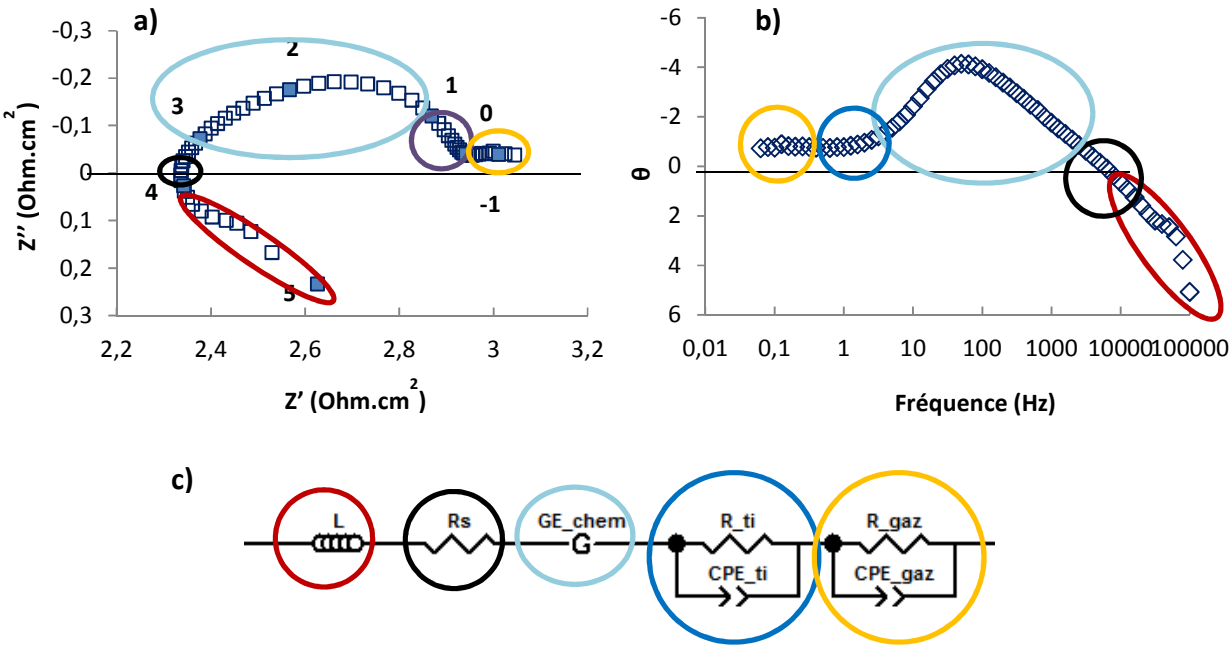


Figure 6-5 : a) diagramme de Nyquist et b) diagramme de Bode de la cellule α à 800 °C et à pression atmosphérique et c) circuit équivalent modélisé pour leur étude

La description électrique d'un élément de Gerischer et d'un CPE est donnée en annexe (annexes B à D). A partir de ces CPEs, des capacités équivalentes sont déterminées. Elles sont nommées respectivement C_{ti} et C_{gaz}. De même, une résistance R_{chem} et une capacité C_{chem} est déterminée à partir de l'élément G_{chem}.

a) Signature du montage à haute fréquence et partie inductive

La partie haute fréquence de la cellule α à 800 et 700 °C et à pression atmosphérique est mise en évidence dans les Figure 6-6a et 6-6b. Deux phénomènes semblent avoir lieu pour des fréquences supérieures à 1000 Hz.

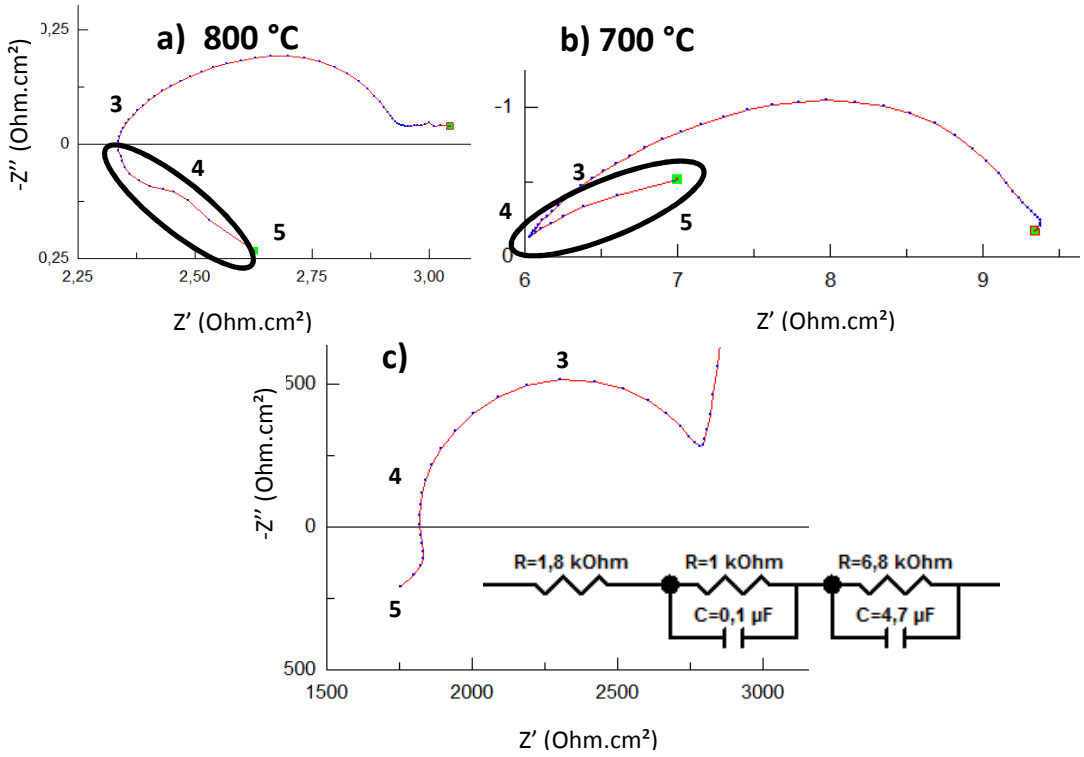


Figure 6-6 : Diagrammes de Nyquist de la cellule α a) à 800 °C et b) à 700 °C et à pression atmosphérique avec la partie haute fréquence (10^3 à 10^5 Hz) mise en évidence (○) et c) partie haute fréquence du diagramme de Nyquist de la boîte de test dont le circuit équivalent est précisé, branché sur le dispositif haute pression et haute température

Le premier est une partie inductive présente à 800 °C mais absente à 700 °C. Idéalement elle correspond à une demi-droite verticale vers les Z''>0 à Z'=L sur le diagramme de Nyquist. Cette partie inductive est liée principalement aux connectiques, fils et câblages.

Le second ne disparait pas avec la température et est donc visible seul à 700 °C. Il ne semble pas correspondre à un circuit équivalent classique. Quelle que soit la température, il n'est visible que pour des fréquences comprises entre 10^4 et 10^5 Hz. La Figure 6-6c représente le diagramme de Nysquist à haute fréquence obtenu avec une boîte de test utilisée pour l'étalonnage de l'ensemble FRA et potentiostat et mesuré à 20 °C. Celle-ci est branchée de la même façon que les cellules dans le banc. Les mêmes contacts, les mêmes passages d'électrodes à travers la tête de l'autoclave et les mêmes fils sont utilisés. Dans ces conditions, une contribution est aussi visible dans la même gamme de fréquence, qui peut être associée à la seconde contribution haute fréquence de la cellule α. Cette contribution est donc liée au montage. Elle correspond aux nombreux contacts, aux passages d'électrodes, au four… Cette dernière contribution est

difficilement modélisable par un circuit électrique et est différente selon la cellule et la façon dont le montage a été réalisé. Etant donnée sa présence uniquement au-dessus de 10^4 Hz, le choix a été fait de ne pas en tenir compte et d'analyser les diagrammes d'impédance uniquement pour des fréquences inférieures à 10^4 Hz. De ce fait, à haute fréquence, seule l'inductance pure liée aux fils est modélisée pour l'analyse des diagrammes d'impédance.

b) Contribution R_S

La contribution résistive à haute fréquence, R_S, correspond à la chute ohmique dans l'électrolyte, dans l'électrode et dans les contacts entre les grilles de platine et la cellule. Etant donnée l'épaisseur importante de l'électrode en 3YSZ, il a été supposé que cette chute ohmique est très majoritairement due à l'électrolyte. C'est pourquoi elle est utilisée dans le calcul des surtensions de l'électrode pour obtenir les courbes de polarisation de la Figure 6-1**.**

La dépendance de R_S à la température est présentée dans la Figure 6-7 pour les deux cellules étudiées. Les deux courbes présentent des énergies d'activation proches (de 0,84 eV pour la cellule α et de 0,64 eV pour la cellule β) qui est proche de l'énergie d'activation de 3YSZ (0,72 eV). Ces valeurs corroborent le fait que la résistivité de l'électrolyte est la contribution majoritaire du R_S.

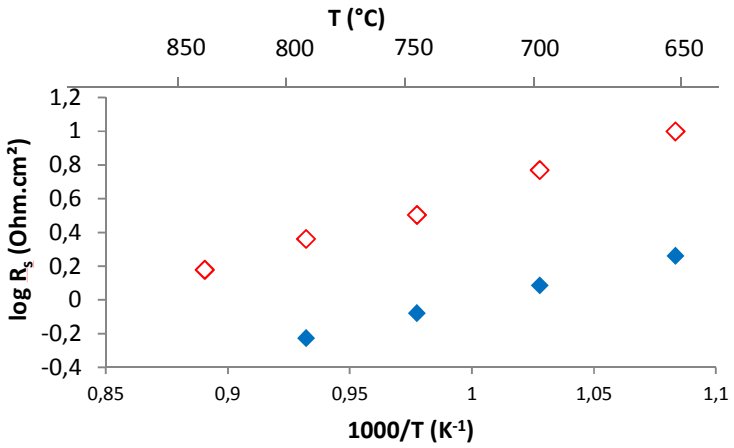


Figure 6-7 : Diagramme d'Arrhenius de R_s pour la cellule α (◇) et la cellule β (◆)

Le décalage entre les deux courbes de 0,5 unité logarithmique est lié au problème de collectage du courant, dû au montage, évoqué au début de ce chapitre.

c) Contributions Ge_{chem}, $R_{ti}//C_{ti}$ et $R_{gaz}//C_{gaz}$

Ces trois contributions ont été décrites dans le modèle ALS pour les MIEC (voir chapitre 1). Les Figure 6-8 et Figure 6-9 présentent la dépendance vis-à-vis de la température respectivement de R_{chem} et R_{ti} (diagramme d'Arrhenius) et de C_{chem} et C_{ti} pour les deux cellules. La cellule α présente une bonne linéarité pour chaque élément, ce qui confirme que ce sont bien les mêmes phénomènes physiques qui sont observés aux différentes températures grâce au modèle. Cette linéarité est moins bonne pour la cellule β en particulier au-dessus de 750 °C. Ce phénomène peut être lié au fait, qu'à ces températures, les diagrammes d'impédance sont moins bien définis et ne permettent pas une analyse aussi précise de ceux-ci.

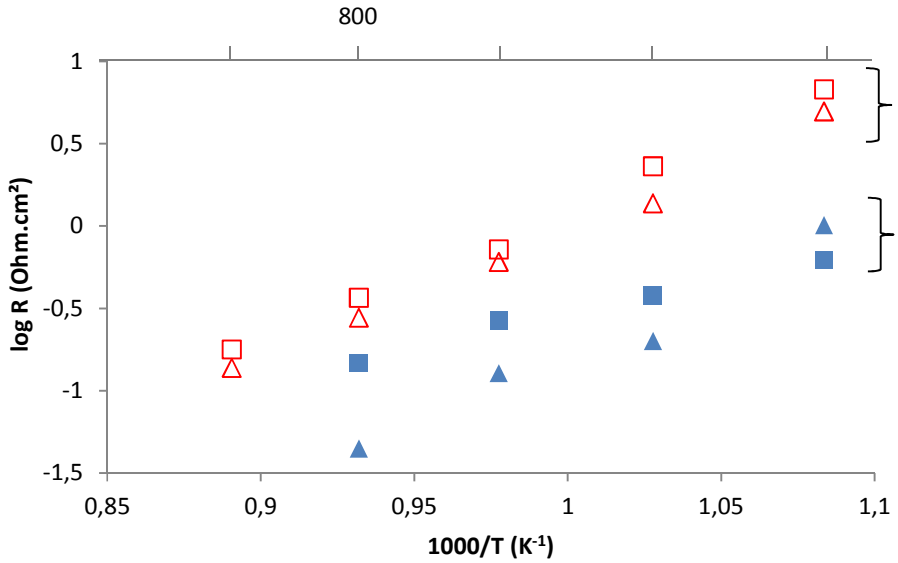


Figure 6-8 : Diagramme d'Arrhenius de R_{chem} et R_{ti} pour la cellule α (respectivement △ et □) et la cellule β (respectivement ▲ et ■)

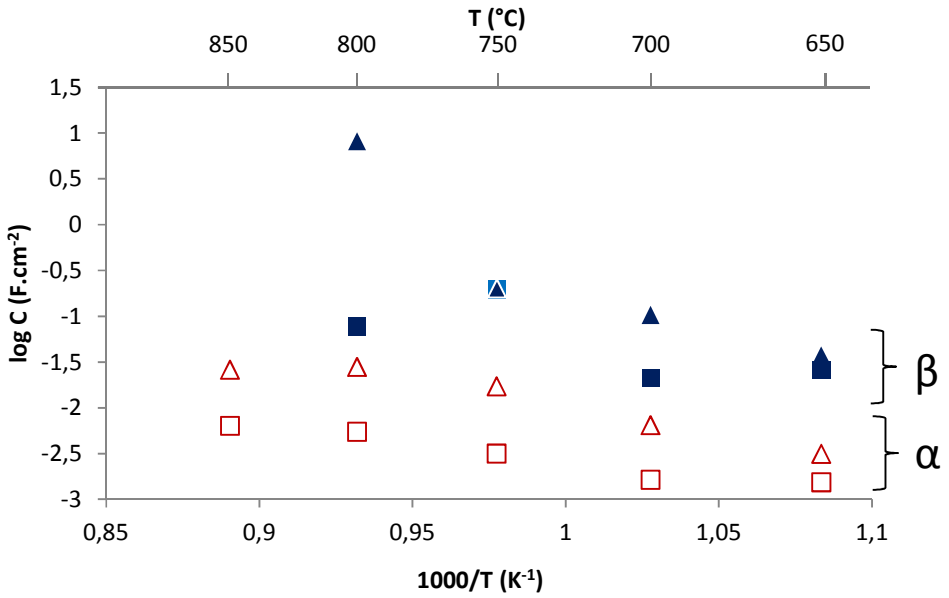


Figure 6-9 : Diagramme de Schouler de C_{chem} et C_{ti} pour la cellule α (respectivement △ et □) et la cellule β (respectivement ▲ et ■)

Le Tableau 6-1 regroupe les énergies d'activation des résistances calculées à partir des diagrammes d'Arrhenius de la Figure 6-8. Celles-ci sont comparées avec les résultats de P. Hjalmarson [149] qui reporte des résultats obtenus dans les mêmes conditions que celles présentées dans cette partie et dont les électrodes ont un comportement proche des cellules α et β. Il utilise donc les mêmes contributions électrochimiques, inspirées du modèle ALS. Son étude sert ici de référence. Pour les deux cellules α et β, les énergies d'activation de R_{chem} sont très proches de celles mesurées par P. Hjalmarson.

Tableau 6-1 : Energies d'activation de R_{chem} et de R_{ti} pour les cellules α et β comparées aux résultats de P. Hjalmarson [149]

E_a (eV)	R_{chem}	R_{ti}
Cellule α	1,6	1,6
Cellule β	1,7	0,8
P. Hjalmarson [149]	1,4-1,6	1,1-1,3

En revanche, les valeurs de R_{ti} présentent soit des valeurs élevées (pour la cellule α), soit des énergies d'activation plus faibles (pour la cellule β) par rapport à l'étude de P. Hjalmarson. Cependant, la valeur de C_{ti} (autour de 0,1 $F.cm^{-2}$) et la faible dépendance de ce paramètre avec

la température est en accord avec ses résultats. Les valeurs de résistance nous indiquent que l'interface électrode/électrolyte, où a lieu le transfert ionique, est mauvaise, ce qui est amplifié pour la cellule α par le montage non optimisé. La microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (SEM-FEG) des cellules α et β présentées dans la Figure 6-10 permettent d'émettre deux hypothèses pour expliquer ces résultats. Premièrement, la couche de CGO est poreuse pour les deux cellules. De ce fait, les deux surfaces de contact, entre CGO et LSCF et entre CGO et 3YSZ, ne sont pas optimales alors que cette dernière devrait être intime. La surface de contact représente moins de 50 % de l'interface CGO/3YSZ par exemple. Un CGO dense permettrait de réduire cette résistance de contact. La seconde hypothèse est que LSCF est fritté à trop basse température. Un nombre important de microcristaux est visible et ceux-ci n'ont pas fusionnés pendant le frittage, ce qui multiplierait le nombre d'interfaces avec un transfert ionique et donc augmenterait R_{ti}.

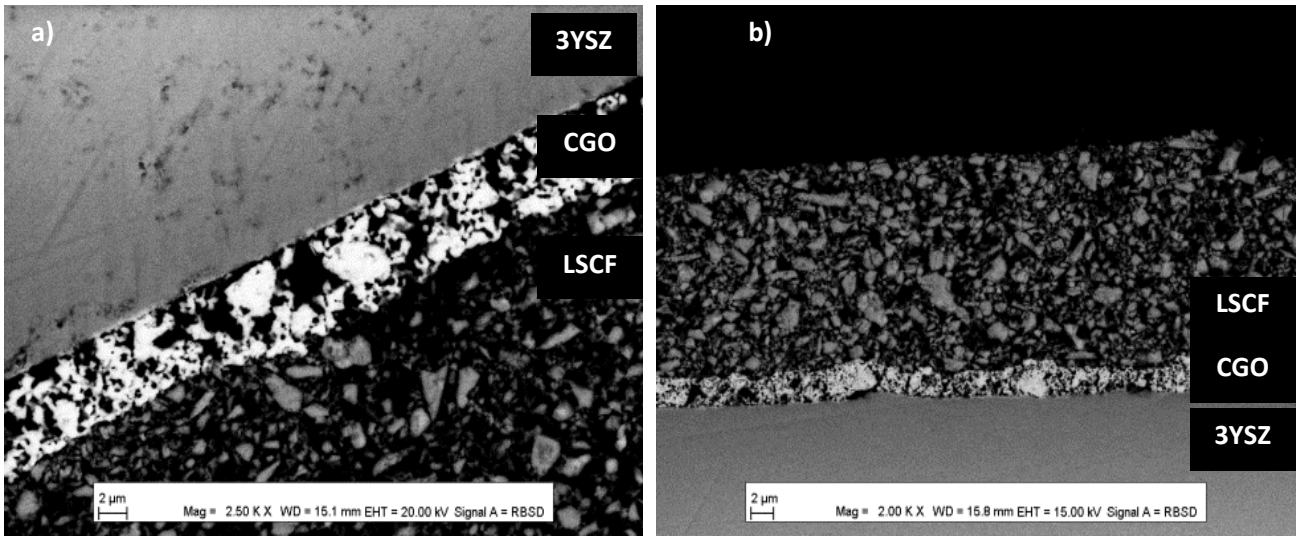
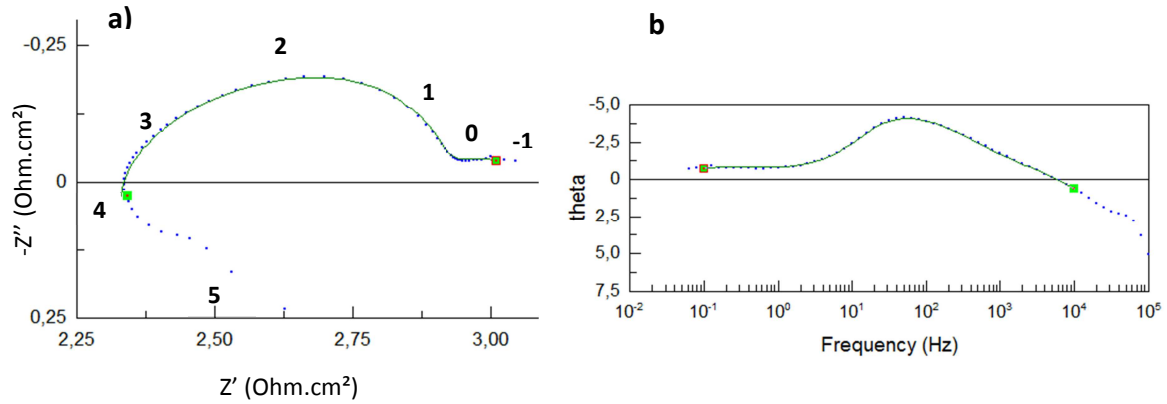


Figure 6-10 : Images MEB des interfaces entre LSCF, CGO et 3YSZ a) pour la cellule α et b) pour la cellule β

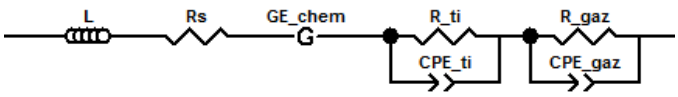
La contribution $R_{gaz}//C_{gaz}$ n'est visible qu'à haute température. En effet, son énergie d'activation est proche de 0 eV et elle est trop faible pour être distinguée en dessous de 750 °C. La valeur de la capacité associée est élevée et celle de la résistance est sensible à la pression. Ces trois caractéristiques sont spécifiques à la diffusion dans le gaz [148] et correspondent aux observations de P. Hjalmarson [149].

d) Validation du modèle

Chacune des contributions du modèle vérifie bien à pression atmosphérique les caractéristiques spécifiques des phénomènes physiques auxquelles elles sont associées. La Figure 6-11 présente les diagrammes de Nyquist et de Bode expérimentaux et issus de la simulation, ainsi que les paramètres Zview utilisés dans le modèle pour la cellule α à 800 °C et à pression atmosphérique. Les valeurs des paramètres et l'erreur associée sont déterminées grâce au logiciel Zview. Les erreurs restent faibles et inférieures à 10 % même en ce qui concerne R_{gaz} et C_{gaz} moins bien définies sur les diagrammes d'impédance. Ce faible pourcentage d'erreur est vrai pour les deux cellules quelles que soient la température et la pression. De plus, sur les diagrammes l'écart entre les points expérimentaux et les courbes simulées est très faible sur toute la gamme de fréquence étudiée.



c)



Element	Freedom	Value	Error	Error%
L	Free(±)	8,0739E-7	3,891E-08	4,8192
Rs	Free(+)	2,308	0,0019577	0,084822
GE_chem-T	Free(+)	0,33023	0,023711	7,1801
GE_chem-P	Free(+)	125,2	7,0144	5,6026
R_ti	Free(±)	0,36875	0,022258	6,0361
CPE_ti-T	Free(±)	0,050188	0,0053582	10,676
CPE_ti-P	Free(±)	0,64115	0,013289	2,0727
R_gaz	Free(±)	0,10334	0,0093357	9,034
CPE_gaz-T	Free(±)	10,34	0,93533	9,0457
CPE_gaz-P	Free(±)	0,8661	0,051591	5,9567

Figure 6-11 : a) Diagramme de Nyquist et b) diagramme de Bode de la cellule α à 800 °C et à pression atmosphérique expérimentaux (▪) et calculés (–) par Zview grâce c) au modèle de circuit équivalent

Ce circuit équivalent est donc validé et il permet de simuler correctement les diagrammes d'impédance en accord avec les lois physiques associées à chaque contribution visible. Il permettra donc, dans la prochaine partie, d'étudier plus précisément l'effet de la pression sur chaque contribution.

6.4 Etude des diagrammes d'impédance sous pression

La Figure 6-12 présente les diagrammes d'impédance des cellules α et β en fonction de la pression à 800 °C. La pression permet de diminuer sur les diagrammes de Nyquist la résistance totale des deux cellules et de décaler sur les diagrammes de Bode les phénomènes vers des fréquences plus élevées. Le détail des gains, contribution par contribution, est effectué dans cette partie alors que leur signification physique sera discutée dans la partie 6.5.

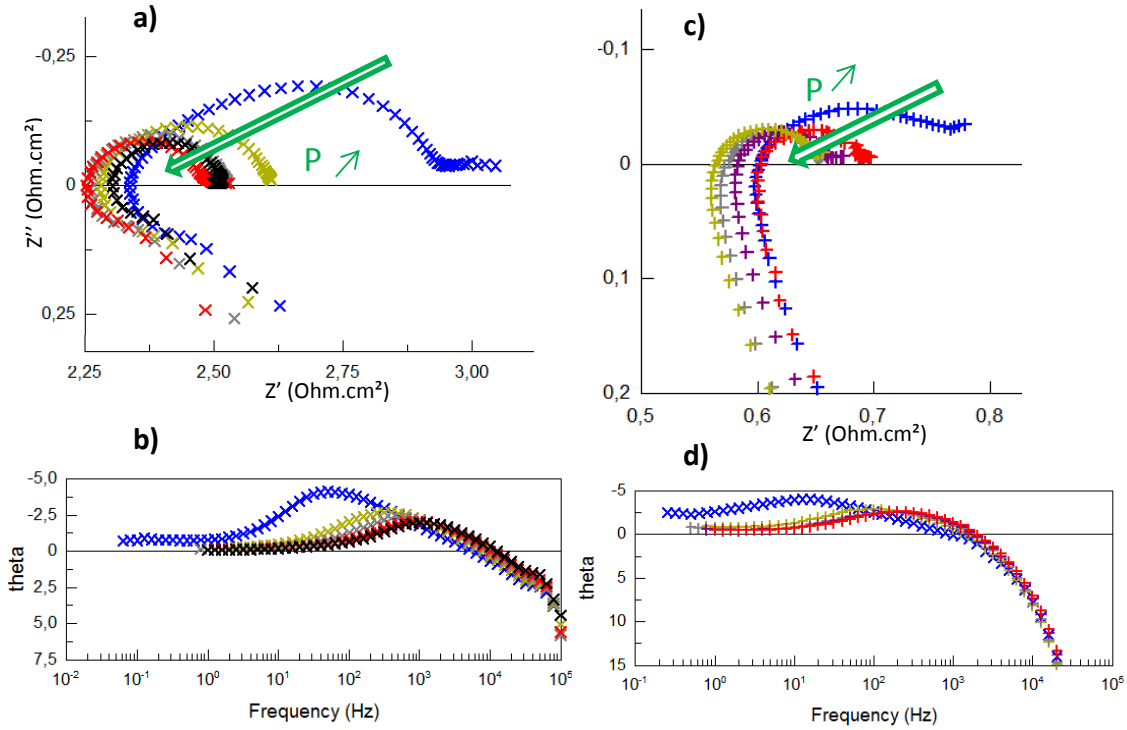


Figure 6-12 : a) et c) diagramme de Nyquist et b) et d) diagramme de Bode respectivement de la cellule α de la cellule β à 800 °C et à 1 (X,+), 5 (X,+), 10 (X,+), 15 (+), 20 (X,+) et 30 bar (X)

a) Evolution de R_{tot}, R_p et R_s

La Figure 6-13 présente l'évolution avec la pression des résistances totale (R_{tot}), série (R_s) et de polarisation (R_{pol}) des cellules α et β entre 1 et 30 bar à 700 et 800 °C. Deux températures ont été choisies pour permettre de mettre en évidence des mécanismes différents. Cependant, quelle que soit la température, les résistances totales des deux cellules présentent un comportement similaire avec la pression. Leur valeur diminue entre 1 et 10 bar (d'environ 20 %) puis est stable ou augmente légèrement au-delà. Cette tendance est similaire à celle des courbes de polarisation présentées au début de ce chapitre.

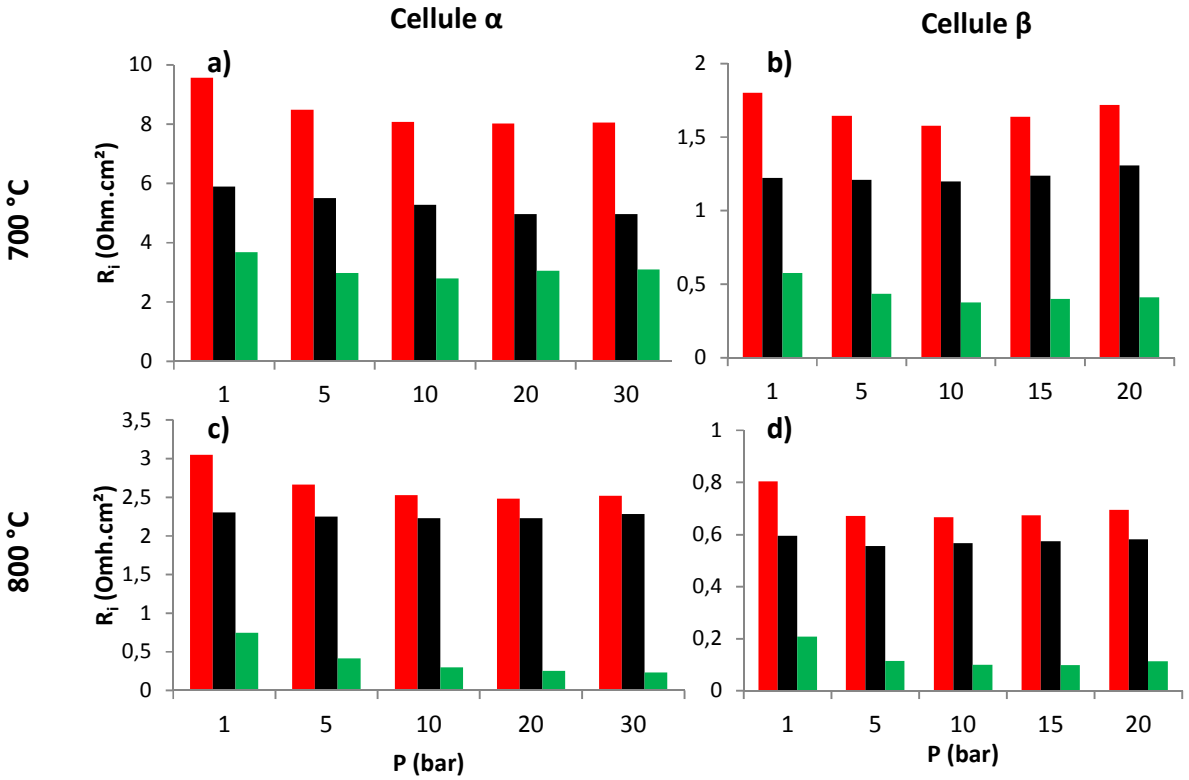


Figure 6-13 : Evolution de R_{tot} (■), R_s (■) et R_{pol} (■) en fonction de la pression a) pour la cellule α à 700 °C, b) pour la cellule β à 700 °C, c) pour la cellule α à 800 °C et d) pour la cellule β à 800 °C

R_s est la contribution la plus importante. Elle devrait être stable avec la pression, ce qui est vérifié dans chaque cas sauf pour la cellule α à 700 °C (diminution de 15 %). En effet, pour cette cellule, nous avons eu des problèmes de collectage qui peuvent expliquer cette variation. Néanmoins, nous considérerons les résistances séries constantes dans la suite de ce chapitre. C'est-à-dire que la conductivité de l'électrolyte en 3YSZ ne dépend pas de la pression. Le

matériau 3YSZ conserve donc son rôle électrolytique sur la gamme de pression considérée, sans introduire de conductivité électrique instable.

En ce qui concerne la résistance de polarisation, elle diminue de 20 % à 700 °C entre 1 et 10 bar et d'environ 50 % à 800 °C entre 1 et 5 bar. Le comportement de R_{tot} est de fait directement lié à celui de R_{pol} qui diminue avec la pression. Ce sont principalement les cinétiques de réaction qui sont impactées, ce qui valide la troisième hypothèse : la pression améliore la cinétique électrochimique de l'électrode à oxygène de l'électrolyseur. L'action de la pression sur cette cinétique peut être précisée grâce au comportement de chaque contribution composant R_{pol}.

b) Evolution de R_{chem}, R_{ti}, R_{gaz}

L'influence de la pression sur chaque contribution cinétique est maintenant détaillée. La Figure 6-14 présente l'évolution de R_{chem}, R_{ti} et R_{gaz} avec la pression à 700 et 800 °C pour les cellules α et β. Deux comportements différents peuvent être observés selon la température.

A 700 °C, seules deux contributions sont observées, R_{ti} et R_{chem}. R_{ti} est la résistance la plus influencée par la pression. Elle diminue entre 1 et 30 bar d'environ 30 % sur la cellule α et de 50 % sur la cellule β. Entre 10 et 30 bar, R_{ti} augmente légèrement pour atteindre au maximum 80 à 90 % de la valeur à pression atmosphérique. En ce qui concerne R_{chem}, sa valeur diminue entre 1 et 30 bar de 25 % sur la cellule α et de 35 % sur la cellule β. R_{gaz} n'est pas présente car les autres contributions sont trop importantes comparées à celle-ci pour être visible. R_{chem} et surtout R_{ti} influencent le comportement de R_{pol} en fonction de la pression et donc le comportement de R_{tot}. A cette température, c'est donc le transfert ionique qui est le plus influencé par la pression.

A 800 °C, le comportement des électrodes est différent car les trois contributions R_{ti}, R_{chem} et R_{gaz} sont observées. R_{ti} et R_{chem} sont divisées par 3 ou 4 en augmentant la température de 700 et 800 °C, ce qui permet une mise en évidence de R_{gaz}. R_{gaz} et R_{chem} diminuent fortement avec la pression jusqu'à disparaitre entre 10 et 20 bar selon la cellule. La disparition de ces contributions explique la forte diminution de R_{pol} à 800 °C par rapport à 700 °C. Au-delà de 20 bar, R_{pol} n'a donc plus qu'une contribution, R_{ti}. Elle diminue entre 10 et 20 bar puis est stable autour de 32 % de la valeur initiale sur la cellule α et de 52 % de la valeur initiale sur la cellule β.

Elle a donc un comportement similaire à 700 et 800 °C. A cette dernière température, les trois contributions expliquent le comportement des courbes de polarisation.

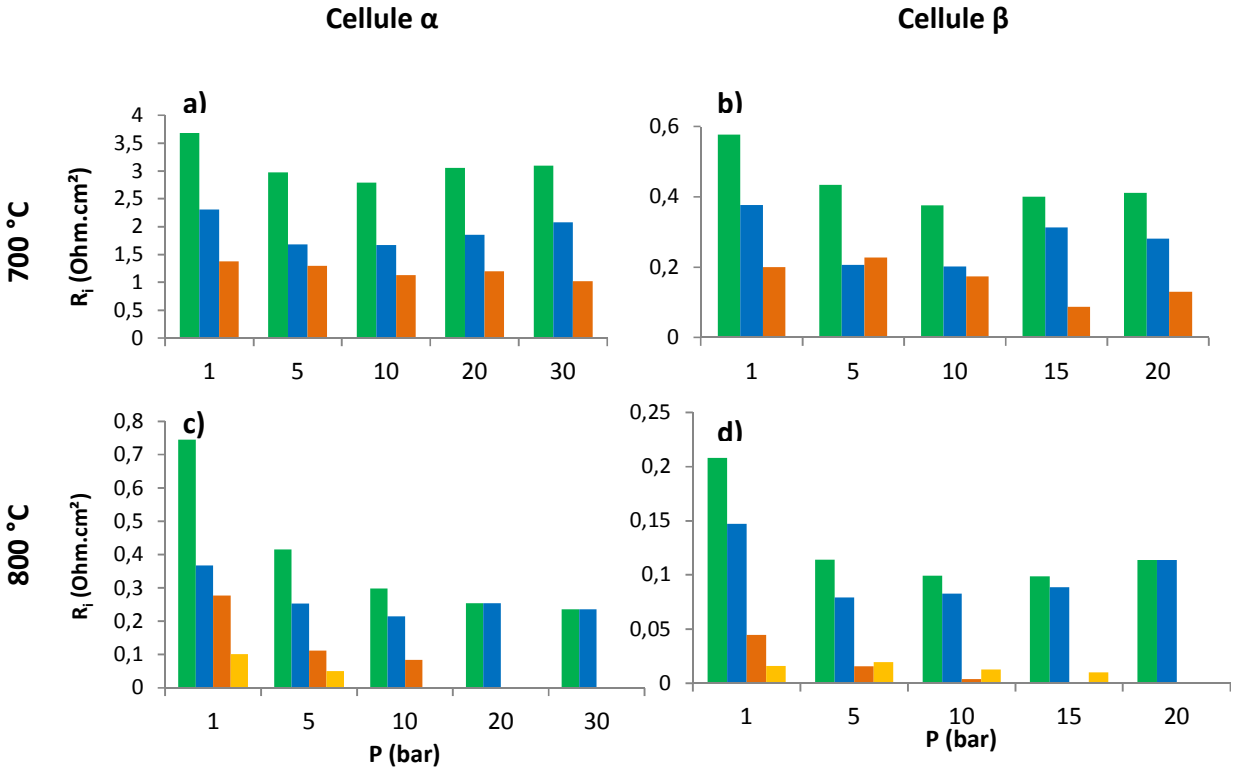


Figure 6-14 : Evolution de R_{pol} (), R_{ti} (), R_{chem} () et R_{gaz} () en fonction de la pression a) pour la cellule α à 700 °C, b) pour la cellule β à 700 °C, c) pour la cellule α à 800 °C et d) pour la cellule β à 800 °C

Selon la température, le comportement de l'électrode à oxygène vis-à-vis de la pression s'explique différemment. La discussion développée dans la prochaine partie donne des éléments permettant d'expliquer physiquement l'évolution des différentes contributions avec la pression et donc le comportement de l'électrode.

6.5 Discussion de l'effet de la pression sur la réaction électrochimique

Les trois contributions de R_{pol} dépendent de la pression mais pour des raisons différentes. Tout d'abord, le comportement de R_{ti} peut s'expliquer par un effet mécanique de la pression sur la cellule. Toutes les couches sont compressées, ce qui permet d'améliorer les contacts aux interfaces et donc le transfert ionique. Des dégradations apparaissent si cet effort mécanique

est trop important au-dessus de 10 bar. Ce comportement purement mécanique ne dépend pas de la température.

La contribution R_{gaz} diminue et disparait avec la pression. En effet, les surtensions de concentration diminuent avec la pression dans les deux modes de fonctionnement. Ce comportement semble logique en mode pile à combustible car la pression favorise l'apport d'oxygène comme elle favorise, en mode électrolyseur, l'apport de vapeur d'eau dans l'électrode à hydrogène (cf chapitre 3). L'effet en mode électrolyseur a été montré dans le chapitre 4.

L'effet de la pression sur la dernière contribution, R_{chem}, est plus complexe à expliquer et concerne directement les réactions chimiques et électrochimiques surfaciques. La définition de cette contribution par S.B. Adler [116,117] est importante pour comprendre quel mécanisme est affecté par la pression. Les deux mécanismes décrits par l'élément de Gerischer sont l'adsorption/désorption de l'oxygène et la diffusion de celui-ci à la surface de l'électrode. Cette contribution est définie par une impédance Z_{chem} (Eq. 6-4), une résistance R_{chem} (Eq. 6-5), un temps caractéristique t_{chem} (Eq. 6-6) et une capacité équivalente C_{chem} (Eq. 6-7 et Eq. 6-8) dont les définitions physiques sont rappelées dans les équations suivantes :

$$Z_{chem} = R_{chem}\sqrt{\frac{1}{1 - j\omega t_{chem}}} \qquad \text{Eq. 6-4}$$

$$R_{chem} = \left(\frac{RT}{2F^2}\right)\sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)c_v D_v Sr_0(\alpha_f + \alpha_b)}} \qquad \text{Eq. 6-5}$$

$$t_{chem} = \frac{c_v(1-\varepsilon)}{ASr_0(\alpha_f + \alpha_b)} \qquad \text{Eq. 6-6}$$

$$C_{chem} = \frac{t_{chem}}{R_{chem}} = \frac{2F^2 c_v(1-\varepsilon)\delta}{ART} \qquad \text{Eq. 6-7}$$

$$\delta = \sqrt{\frac{(1-\varepsilon)c_v D_v}{S r_0(\alpha_f + \alpha_b)\tau}}$$ Eq. 6-8

Ceux-ci dépendent de différents paramètres : la microstructure de l'électrode (la porosité ε, la tortuosité τ, la surface de l'électrode S), la cinétique de la réaction d'adsorption/désorption de l'oxygène à la surface de l'électrode (la densité de flux d'échange de l'oxygène électriquement neutre r_0, et les coefficients de transfert de la réaction α_f et α_r), la concentration (c_v et $A = \frac{1}{2}\frac{\partial \ln(P_{O_2})}{\partial \ln(c_v)}$) et le coefficient de diffusion des lacunes (D_v). Seul c_v et r_0 sont dépendants de la pression partielle d'O_2 et donc de la pression. Pour pouvoir connaitre la dépendance de ces paramètres en fonction de la pression, les rapports $f(c_v) = \sqrt{t_{chem}}/R_{chem}$ (Eq. 6-9) et $f(r_0) = 1/R_{chem}\sqrt{t_{chem}}$ (Eq. 6-10) seront utilisés. Le premier permet d'avoir une expression dans laquelle seule c_v dépend de la pression et dans le second seul r_0 dépend de la pression.

$$f(c_v) = \frac{\sqrt{t_{chem}}}{R_{chem}} = \sqrt{\frac{C_{chem}}{R_{chem}}} = \frac{2F(1-\varepsilon)\sqrt{D_v}}{RT\sqrt{A\tau}}c_v$$ Eq. 6-9

$$f(r_0) = \frac{1}{R_{chem}\sqrt{t_{chem}}} = \frac{2FS\sqrt{AD_v}}{RT\sqrt{\tau}}r_0(\alpha_f + \alpha_r)$$ Eq. 6-10

La Figure 6-15 présente $f(c_v)$ en fonction de la pression à 700 et 800 °C pour les cellules α et β. Quelle que soit la température, la concentration c_v diminue avec la pression ce qui est en accord avec le modèle ALS. Cette diminution est faible, les pentes n'excédant pas -0,33. Le comportement de c_v avec la pression a un impact faible sur la réaction d'adsorption/désorption. Ce résultat peut aussi être relié avec la non-dépendance de la conductivité ionique de LSCF vis-à-vis de la pression, qui est directement liée à la concentration en lacunes.

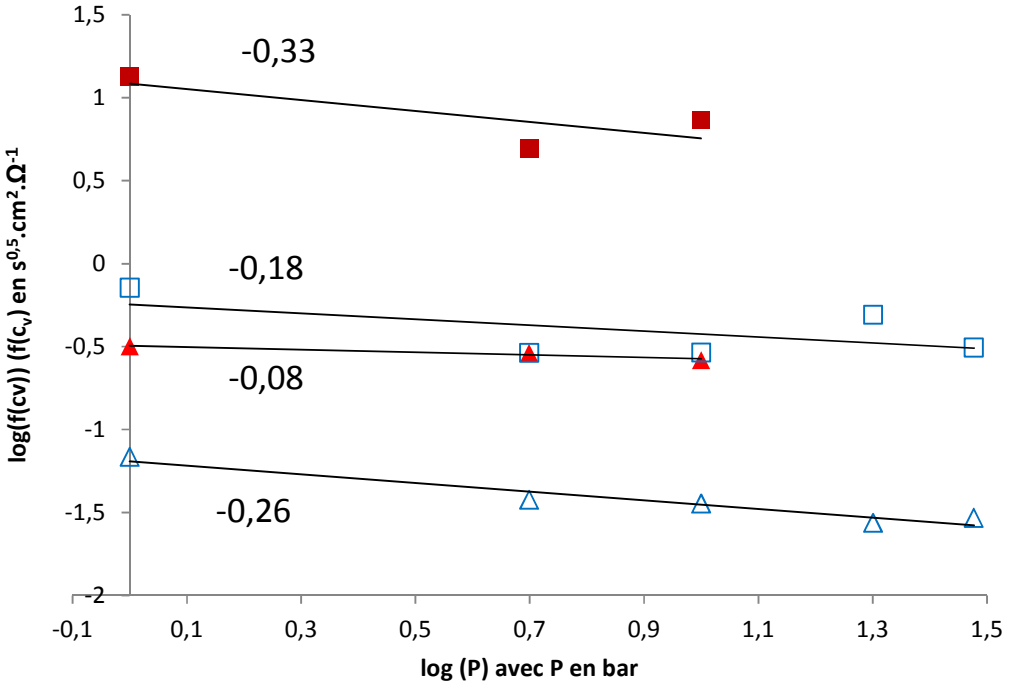


Figure 6-15 : Evolution de $f(c_v)$ avec la pression pour la cellule α (à 700 °C (△) et 800 °C (▲)) et la cellule β (à 700 °C (□) et 800 °C (■))

En revanche, la dépendance de r_0 avec la pression est importante. Elle est représentée dans la Figure 6-16 pour les deux cellules à 700 et à 800 °C. En accord avec le modèle ALS, r_0 augmente avec la pression. Cette augmentation est faible à 700 °C et du même ordre de grandeur que c_v. Cependant, la pente des courbes est multipliée par trois sur la cellule α et par quatre sur la cellule β entre 700 et 800 °C. L'effet de la pression est donc beaucoup plus important et favorise d'autant plus la cinétique de la réaction surfacique à 800 °C qu'à 700 °C.

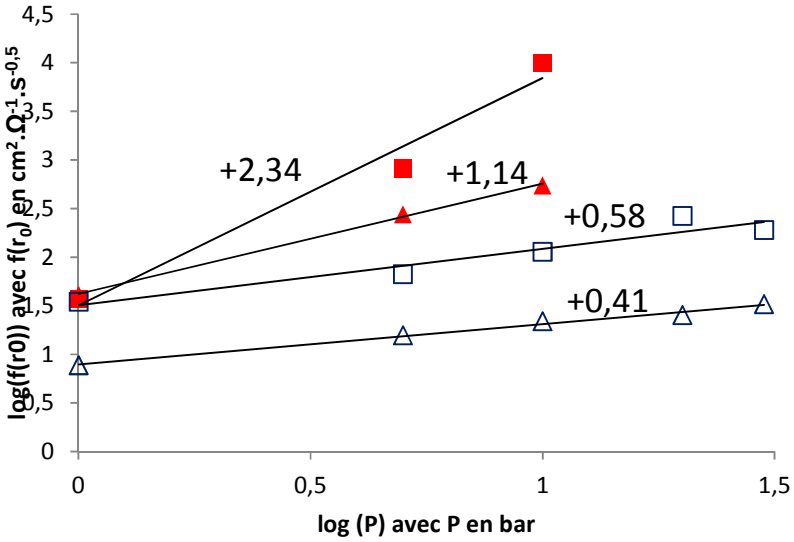


Figure 6-16 : Evolution de $f(r_0)$ avec la pression pour la cellule α (à 700 °C (△) et 800 °C (▲)) et la cellule β (à 700 °C (□) et 800 °C (■))

C'est donc le paramètre r_0 qui permet d'expliquer l'effet de la pression sur la résistance R_{chem}. La cinétique de la réaction surfacique est améliorée avec la pression et cet effet est d'autant plus grand que la température est élevée. Cependant, pour que cette cinétique soit améliorée dans les deux sens, adsorption et désorption et donc, respectivement pour un fonctionnement en mode pile à combustible et électrolyseur, il faut que $\alpha_f \approx \alpha_r \approx 0,5$. Pour vérifier ce point il faudrait effectuer des mesures sous courant pour pouvoir distinguer le mode de fonctionnement de l'électrode.

Finalement, cette étude a pu montrer que la cinétique était le moteur du comportement de l'électrode à oxygène vis-à-vis de la pression en aidant la circulation des gaz et en aidant les réactions de surface de l'oxygène. De plus, un dernier point important expliquant les courbes de polarisation a été mis en évidence. La pression permet d'améliorer les contacts entre l'électrode et l'électrolyte ou entre les grains de LSCF pour des pressions comprises entre 1 et 10 bar. Cette quatrième hypothèse est même dominante à 700 °C.

6.6 Evolution possible du modèle grâce à cette étude

Cette étude expérimentale a montré que l'effet de la pression peut être mieux pris en compte dans le modèle présenté dans le chapitre 4. Cela permettrait de retrouver, avec la simulation, le même comportement des courbes de polarisation en prenant en compte certains phénomènes.

Premièrement, la description de la cinétique électrochimique peut être améliorée. La relation de Butler-Volmer présente ici des limites. L'étude des diagrammes d'impédance a montré que le transfert de charge n'est pas l'étape limitante dans la cinétique à cette température. Dans le modèle, il faudrait ajouter les étapes de désorption/adsorption et de diffusion de l'oxygène à la surface de l'électrode comme il a été mis en évidence par le modèle ALS [116,117]. Ces étapes ont déjà été prises en compte dans différents modèles présentés dans le chapitre 1 [72,84,112]. Cependant, ces modèles s'inspirent de la cinétique propre au fonctionnement pile à combustible de l'électrode. Pour pouvoir compléter cette approche, il faut connaître la valeur d'un certain nombre de paramètres (α_f, α_r, A, D_v,…) dans le cas d'un électrolyseur, dans les gammes de potentiel de ce procédé et sous pression pour l'application spécifique de cette étude. Le développement de ce modèle demande aussi d'autres outils que COMSOL Multiphysics®.

Une modélisation plus précise des interfaces dans l'électrode et entre l'électrode et l'électrolyte peut aussi être faite. Celles-ci sont considérées comme parfaites dans le modèle. Cependant les images MEB présentées dans la Figure 6-10 ont montré que celles-ci sont plus complexes. Une étude spécifique de l'évolution de la surface de contact avec les techniques d'élaboration des cellules et avec la pression pourrait apporter des précisions sur le comportement de R_{ti} qui pourraient, ensuite, être pris en compte dans le modèle. Cette étude peut aussi être utile aux élaborateurs pour optimiser le dépôt des différentes couches, en particulier pour le cas de la fabrication de cellules travaillant sous pression.

Enfin un dernier point peut être amélioré dans le modèle pour mieux prendre en compte la microstructure de la cellule et compléter l'étude paramétrique. Il faut donc développer un micro-modèle permettant de relier cette microstructure à la cinétique. Dans ce cas, celle-ci serait reliée à tous les aspects physiques et chimiques de l'électrode à oxygène : la réaction

électrochimique, les phénomènes électriques, la diffusion et la convection des gaz. Le développement de ce modèle complet est la suite logique de cette étude expérimentale.

Conclusion générale

Deux modèles numériques de demi-cellules d'électrolyse à haute température côté oxygène et hydrogène ainsi qu'un banc expérimental pouvant fonctionner jusqu'à 30 bar et 850 °C ont été développés durant cette thèse. La simulation des deux électrodes et l'étude expérimentale de l'électrode à oxygène ont permis d'estimer l'effet de la pression sur les phénomènes électrochimiques d'une cellule d'électrolyse à haute température. Si le gain dû à la pression est attendu sur le système global de production d'hydrogène dans lequel est intégré l'électrolyseur (en évitant une étape de pressurisation du gaz nouvellement créé), cette étude a pu montrer que les performances de la cellule sont aussi positivement affectées par la pression, même si, thermodynamiquement, la pression est défavorable à la réaction d'électrolyse.

Le modèle de l'électrode à hydrogène a ainsi permis de montrer que la pression engendre un réduction des surtensions de concentration en favorisant l'accès de la vapeur d'eau jusqu'aux sites réactionnels. De ce fait, cette électrode peut opérer à densité de courant élevée et à très haut taux de conversion de H_2O. Le travail sous pression permet aussi, expérimentalement, d'augmenter les performances de l'électrode à oxygène. La pression favorise les contacts des grains au sein de l'électrode et entre les différentes couches formant l'électrolyte. Elle diminue aussi les surtensions de concentration et influence positivement la cinétique des réactions d'adsorption et de désorption à la surface de l'électrode. Ces phénomènes aux deux électrodes compensent l'effet thermodynamique négatif lorsque l'on travaille à une densité de courant supérieure à quelques centaines de milliampères par centimètre carré.

Le modèle de l'électrode à oxygène a aussi permis de montrer que les surpressions locales dans les pores de celle-ci diminuent en augmentant la pression de travail. Le risque de délamination est réduit d'autant. Les premières expériences de vieillissement d'une électrode à oxygène sous pression sont en cours pour essayer d'observer expérimentalement cet effet.
La pression autorise donc à travailler à densité de courant plus élevée en limitant les surtensions de concentration, en améliorant les performances de l'électrode à oxygène et en limitant le risque de délamination. L'efficacité d'un électrolyseur sous pression est donc améliorée avec la

pression et chaque cellule produit une plus grande quantité d'hydrogène, ce qui réduit le coût de l'électrolyseur.

L'effet positif de la pression sur l'approvisionnement de la vapeur d'eau côté hydrogène et sur les surpressions côté oxygène permet de concevoir des électrodes avec une microstructure moins favorable à la circulation des gaz. Les modèles ont montré que des cellules dont les électrodes à porosités plus faibles et tortuosités plus élevées avaient les mêmes performances sous pression que des cellules commerciales à pression atmosphérique. Des cellules spécifiquement dédiées à un fonctionnement sous pression peuvent être conçues avec des couches actives (où se déroulent les réactions électrochimiques) optimisées pour augmenter le nombre de sites réactionnels et la conductivité effective des matériaux sans tenir compte de la fluidique.

Cette première étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de l'eau à haute température doit être complétée à la suite de cette thèse pour confirmer les principales hypothèses développées dans ce document et approfondir les connaissances concernant les réactions chimiques et électrochimiques prenant place dans les cellules.

La simulation de l'électrode à hydrogène doit ainsi être confirmée par une étude expérimentale de l'électrode sous pression comme ce fut le cas pour l'électrode à oxygène. La cinétique des deux électrodes doit encore être détaillée pour comprendre chaque étape élémentaire. L'effet de la pression est un outil pour comprendre ces mécanismes mais il peut être complété par une étude paramétrique plus vaste de l'effet de la géométrie des électrodes et de leur microstructure sur le comportement de l'électrode à pression atmosphérique et sous pression. Cette étude était programmée dans cette thèse mais des difficultés techniques ont empêché sa réalisation. Celles-ci étant maintenant surmontées, ce travail devra être mené par la suite.

Les mécanismes élémentaires des réactions électrochimiques et leur comportement vis-à-vis de la pression étant connus grâce à cette étude, ils pourraient être intégrés dans les modèles en

remplacement de la relation de Butler-Volmer. L'utilisation de Comsol Multiphysics® seule ne permet pas cette modification mais un module Matlab® permettrait de prendre en compte ces étapes dans le modèle. Cette cinétique doit aussi être reliée à la microstructure *via* la longueur des TPBs (lignes de points triples) par exemple. Avec ces deux importantes modifications, le modèle d'électrode serait alors très performant et complet.

De plus, maintenant que l'effet de la pression a été mis en évidence dans chaque électrode, l'étude d'une cellule complète sous pression permettrait de connaître le gain total sur la cellule dû à la pression. Cette étude permet aussi de se confronter aux problèmes techniques liés au travail sous deux atmosphères pressurisées. Ce travail a été entrepris dans le cadre du projet Aphrodite par le CEA de Grenoble et les premières mesures sur une cellule complète semblent confirmer les effets attendus présentés dans cette thèse sur des demi-cellules.

La plupart des comportements positifs observés sur les performances des électrodes, expérimentalement et grâce à la simulation, ont lieu entre 5 et 10 bar. Du point de vue des performances électrochimiques, un électrolyseur produisant de l'hydrogène à 10 bar est suffisant, ce qui évite de concevoir une enceinte à trop haute pression. Cependant, les gains attendus les plus importants concernent le système complet et il est obligatoire de produire de l'hydrogène à 30 bar pour éviter la première étape de compression de celui-ci qui est plus coûteuse.

Finalement, la principale difficulté dans le développement d'un électrolyseur pressurisé performant, compétitif et fiable est le développement de l'enceinte. Ce défi a été relevé par les autres membres du projet Aphrodite, qui ont été confrontés à un certain nombre de difficultés concernant le développement de l'enceinte, la gestion de la thermique et le développement du stack d'électrolyse avec ses nombreux compartiments étanches. L'intérêt de la pression pour une production industrielle de l'hydrogène étant grandissant au vu des différents résultats présentés, tous ces défis techniques sont toujours en cours d'étude et leur résolution permettrait le développement de prototypes dans les années à venir.

Références :

[1] Millet P, Mbemba N, Grigoriev SA, Fateev VN, Aukauloo A, Etiévant C. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. Int J Hydrog Energy 2011;36:4134–42. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.105.

[2] Manage MN, Hodgson D, Milligan N, Simons SJR, Brett DJL. A techno-economic appraisal of hydrogen generation and the case for solid oxide electrolyser cells. Int J Hydrog Energy 2011;36:5782–96. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.075.

[3] O'Brien JE, McKellar MG, Harvego EA, Stoots CM. High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy - summary of system simulation and economic analyses. Int J Hydrog Energy 2010;35:4808–19. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.009.

[4] Sigurvinsson J, Mansilla C, Lovera P, Werkoff F. Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat? Int J Hydrog Energy 2007;32:1174–82. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.026.

[5] Sigurvinsson J, Mansilla C, Arnason B, Bontemps A, Maréchal A, Sigfusson TI, et al. Heat transfer problems for the production of hydrogen from geothermal energy. Energy Convers Manag 2006;47:3543–51. doi:10.1016/j.enconman.2006.03.012.

[6] Fergus JW. Sealants for solid oxide fuel cells. J Power Sources 2005;147:46–57. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.002.

[7] Weber A, Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. J Power Sources 2004;127:273–83. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.024.

[8] Kondoh J, Shiota H, Kawachi K, Nakatani T. Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia. J Alloys Compd 2004;365:253–8. doi:10.1016/S0925-8388(03)00640-6.

[9] Van herle J., Horita T, Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M. Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte. Solid State Ion 1996;86-88, Part 2:1255–8. doi:10.1016/0167-2738(96)00297-4.

[10] Minh NQ. Ceramic Fuel Cells. J Am Ceram Soc 1993;76:563–88. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.

[11] Fan B, Yan J, Yan X. The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $La_{0.54}Sr_{0.44}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ as SOFC cathode material. Solid State Sci 2011;13:1835–9. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.007.

[12] Jun A, Yoo S, Gwon O, Shin J, Kim G. Thermodynamic and electrical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Electrochimica Acta 2013;89:372–6. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.002.

[13] Henke M, Kallo J, Friedrich KA, Bessler WG. Influence of Pressurisation on SOFC Performance and Durability: A Theoretical Study. Fuel Cells 2011;11:581–91. doi:10.1002/fuce.201000098.

[14] Singhal SC. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ion 2000;135:305–13. doi:10.1016/S0167-2738(00)00452-5.

[15] Kikuchi R, Yano T, Takeguchi T, Eguchi K. Characteristics of anodic polarization of solid oxide fuel cells under pressurized conditions. Solid State Ion 2004;174:111–7. doi:10.1016/j.ssi.2004.05.029.

[16] Seidler S, Henke M, Kallo J, Bessler WG, Maier U, Friedrich KA. Pressurized solid oxide fuel cells: Experimental studies and modeling. J Power Sources 2011;196:7195–202. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.100.
[17] Hashimoto S, Nishino H, Liu Y, Asano K, Mori M, Funahashi Y, et al. Effects of Pressurization on Cell Performance of a Microtubular SOFC with Sc-Doped Zirconia Electrolyte. J Electrochem Soc 2008;155:B587. doi:10.1149/1.2903295.
[18] Gamble SR, Irvine JTS. 8YSZ/$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Mn_{O3-\delta}$ cathode performance at 1-3 bar oxygen pressures. Solid State Ion 2011;192:394–7. doi:10.1016/j.ssi.2010.11.024.
[19] Zhou L, Cheng M, Yi B, Dong Y, Cong Y, Yang W. Performance of an anode-supported tubular solid oxide fuel cell (SOFC) under pressurized conditions. Electrochimica Acta 2008;53:5195–8. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.032.
[20] Recknagle KP, Ryan EM, Koeppel BJ, Mahoney LA, Khaleel MA. Modeling of electrochemistry and steam-methane reforming performance for simulating pressurized solid oxide fuel cell stacks. J Power Sources 2010;195:6637–44. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.024.
[21] Agnew GD, Bernardi D, Collins RD, Cunningham RH. An internal reformer for a pressurised SOFC system. J Power Sources 2006;157:832–6. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.101.
[22] Vivanpatarakij S, Laosiripojana N, Arpornwichanop A, Assabumrungrat S. Performance improvement of solid oxide fuel cell system using palladium membrane reactor with different operation modes. Chem Eng J 2009;146:112–9. doi:10.1016/j.cej.2008.09.001.
[23] Park SK, Kim TS. Comparison between pressurized design and ambient pressure design of hybrid solid oxide fuel cell-gas turbine systems. J Power Sources 2006;163:490–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.036.
[24] Lim T-H, Song R-H, Shin D-R, Yang J-I, Jung H, Vinke IC, et al. Operating characteristics of a 5 kW class anode-supported planar SOFC stack for a fuel cell/gas turbine hybrid system. Int J Hydrog Energy 2008;33:1076–83. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.11.017.
[25] Thomsen EC, Coffey GW, Pederson LR, Marina OA. Performance of lanthanum strontium manganite electrodes at high pressure. J Power Sources 2009;191:217–24. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.057.
[26] Nieminen J, Dincer I, Naterer G. Comparative performance analysis of PEM and solid oxide steam electrolysers. Int J Hydrog Energy 2010;35:10842–50. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.005.
[27] Jensen SH, Sun X, Ebbesen SD, Knibbe R, Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells. Int J Hydrog Energy 2010;35:9544–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.065.
[28] Ledjeff K, Heinzel A, Peinecke V, Mahlendorf F. Development of pressure electrolyser and fuel cell with polymer electrolyte. Int J Hydrog Energy 1994;19:453–5. doi:10.1016/0360-3199(94)90023-X.
[29] Schug C. Operational characteristics of high-pressure, high-efficiency water-hydrogen-electrolysis. Int J Hydrog Energy 1998;23:1113–20. doi:10.1016/S0360-3199(97)00139-0.
[30] Medina P, Santarelli M. Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer. Int J Hydrog Energy 2010;35:5173–86. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.130.
[31] Santarelli M, Medina P, Calì M. Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer. Int J Hydrog Energy 2009;34:2519–30. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.036.

[32] Grigoriev SA, Kalinnikov AA, Millet P, Porembsky VI, Fateev VN. Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis. J Appl Electrochem 2009;40:921–32. doi:10.1007/s10800-009-0031-z.
[33] Marangio F, Santarelli M, Calì M. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. Int J Hydrog Energy 2009;34:1143–58. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.083.
[34] Marangio F, Pagani M, Santarelli M, Calì M. Concept of a high pressure PEM electrolyser prototype. Int J Hydrog Energy 2011;36:7807–15. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.091.
[35] Grigoriev SA, Porembskiy VI, Korobtsev SV, Fateev VN, Auprêtre F, Millet P. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. Int J Hydrog Energy 2011;36:2721–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.058.
[36] Narayanan SR, Kindler A, Kisor A, Valdez T, Roy RJ, Eldridge C, et al. Dual-Feed Balanced High-Pressure Electrolysis of Water in a Lightweight Polymer Electrolyte Membrane Stack. J Electrochem Soc 2011;158:B1348. doi:10.1149/2.038111jes.
[37] Roy A, Watson S, Infield D. Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolysers. Int J Hydrog Energy 2006;31:1964–79. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.01.018.
[38] Luciani J. Myrte platform : first results of daily peak load shaving 2014.
[39] Kushi T, Sato K, Unemoto A, Hashimoto S, Amezawa K, Kawada T. Elastic modulus and internal friction of SOFC electrolytes at high temperatures under controlled atmospheres. J Power Sources 2011;196:7989–93. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.040.
[40] Schefold J, Brisse A, Tietz F. Nine Thousand Hours of Operation of a Solid Oxide Cell in Steam Electrolysis Mode. J Electrochem Soc 2011;159:A137–44. doi:10.1149/2.076202jes.
[41] Laguna-Bercero MA, Campana R, Larrea A, Kilner JA, Orera VM. Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation. J Power Sources 2011;196:8942–7. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.015.
[42] Gibson IR, Dransfield GP, Irvine JTS. Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias. J Eur Ceram Soc 1998;18:661–7. doi:10.1016/S0955-2219(97)00173-8.
[43] Butz B, Kruse P, Störmer H, Gerthsen D, Müller A, Weber A, et al. Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y_2O_3-doped ZrO_2. Solid State Ion 2006;177:3275–84. doi:10.1016/j.ssi.2006.09.003.
[44] Butz B, Schneider R, Gerthsen D, Schowalter M, Rosenauer A. Decomposition of 8.5 mol.% Y_2O_3-doped zirconia and its contribution to the degradation of ionic conductivity. Acta Mater 2009;57:5480–90. doi:10.1016/j.actamat.2009.07.045.
[45] Chen S, Chen Y, Finklea H, Song X, Hackett G, Gerdes K. Crystal defects of yttria stabilized zirconia in Solid Oxide Fuel Cells and their evolution upon cell operation. Solid State Ion 2012;206:104–11. doi:10.1016/j.ssi.2011.11.008.
[46] Haering C, Roosen A, Schichl H. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia systems: Part I: yttria-stabilised zirconia. Solid State Ion 2005;176:253–9. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.038.
[47] Ohtaka O, Fukui H, Kunisada T, Fujisawa T, Funakoshi K, Utsumi W, et al. Phase relations and equations of state of ZrO_2 under high temperature and high pressure. Phys Rev B 2001;63:174108. doi:10.1103/PhysRevB.63.174108.

[48] Leger JM, Tomaszewski PE, Atouf A, Pereira AS. Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure. Phys Rev B 1993;47:14075–83. doi:10.1103/PhysRevB.47.14075.
[49] Araki W, Shimada T, Arai Y, Somekawa T, Nakamura K, Matsuzaki Y. Degradation of 8 mol%-yttria stabilised zirconia subjected to compressive stress during annealing. Solid State Ion 2012;221:35–9. doi:10.1016/j.ssi.2012.06.017.
[50] Faes A, Nakajo A, Hessler-Wyser A, Dubois D, Brisse A, Modena S, et al. RedOx study of anode-supported solid oxide fuel cell. J Power Sources 2009;193:55–64. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.118.
[51] Cassidy M, Lindsay G, Kendall K. The reduction of nickel/zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes. J Power Sources 1996;61:189–92. doi:10.1016/S0378-7753(96)02359-2.
[52] Sehested J, Gelten JAP, Helveg S. Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants. Appl Catal Gen 2006;309:237–46. doi:10.1016/j.apcata.2006.05.017.
[53] Hauch A, Mogensen M, Hagen A. Ni/YSZ electrode degradation studied by impedance spectroscopy — Effect of p(H_2O). Solid State Ion 2011;192:547–51. doi:10.1016/j.ssi.2010.01.004.
[54] Liu YL, Primdahl S, Mogensen M. Effects of impurities on microstructure in Ni/YSZ–YSZ half-cells for SOFC. Solid State Ion 2003;161:1–10. doi:10.1016/S0167-2738(03)00271-6.
[55] Hauch A, Jensen SH, Bilde-Sørensen JB, Mogensen M. Silica Segregation in the Ni／YSZ Electrode. J Electrochem Soc 2007;154:A619–26. doi:10.1149/1.2733861.
[56] Ebbesen SD, Graves C, Hauch A, Jensen SH, Mogensen M. Poisoning of Solid Oxide Electrolysis Cells by Impurities. J Electrochem Soc 2010;157:B1419–29. doi:10.1149/1.3464804.
[57] Williford RE, Chick LA, Maupin GD, Simner SP, Stevenson JW. Diffusion Limitations in the Porous Anodes of SOFCs. J Electrochem Soc 2003;150:A1067–72. doi:10.1149/1.1586300.
[58] Hardy JS, Templeton JW, Edwards DJ, Lu Z, Stevenson JW. Lattice expansion of LSCF-6428 cathodes measured by in situ XRD during SOFC operation. J Power Sources 2012;198:76–82. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.099.
[59] Sakai N, Kishimoto H, Yamaji K, Horita T, Brito ME, Yokokawa H. Degradation Behavior at Interface of LSCF Cathodes and Rare Earth Doped Ceria. ECS Trans 2007;7:389–98. doi:10.1149/1.2729115.
[60] Mai A, Haanappel VAC, Uhlenbruck S, Tietz F, Stöver D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition. Solid State Ion 2005;176:1341–50. doi:10.1016/j.ssi.2005.03.009.
[61] Yokokawa H, Tu H, Iwanschitz B, Mai A. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. J Power Sources 2008;182:400–12. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.016.
[62] Liu Y, Chi B, Pu J, Li J. Performance degradation of impregnated $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$+$Y_2O_3$ stabilized ZrO_2 composite cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells. Int J Hydrog Energy 2012;37:4388–93. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.151.

[63] Bucher E, Sitte W. Long-term stability of the oxygen exchange properties of $(La,Sr)_{1-z}(Co,Fe)O_{3-\delta}$ in dry and wet atmospheres. Solid State Ion 2011;192:480–2. doi:10.1016/j.ssi.2010.01.006.
[64] Liu RR, Kim SH, Taniguchi S, Oshima T, Shiratori Y, Ito K, et al. Influence of water vapor on long-term performance and accelerated degradation of solid oxide fuel cell cathodes. J Power Sources 2011;196:7090–6. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.014.
[65] Jiang SP, Zhang S, Zhen YD. Deposition of Cr Species at (La , Sr) (Co , Fe) O_3 Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells. J Electrochem Soc 2006;153:A127–34. doi:10.1149/1.2136077.
[66] Sohal MS, O'Brien JE, Stoots CM, Sharma VI, Yildiz B, Virkar A. Degradation Issues in Solid Oxide Cells During High Temperature Electrolysis. J Fuel Cell Sci Technol 2011;9:011017–011017. doi:10.1115/1.4003787.
[67] Bessler WG, Gewies S, Vogler M. A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells. Electrochimica Acta 2007;53:1782–800. doi:10.1016/j.electacta.2007.08.030.
[68] Bessler WG, Gewies S, Willich C, Schiller G, Friedrich KA. Spatial Distribution of Electrochemical Performance in a Segmented SOFC: A Combined Modeling and Experimental Study. Fuel Cells 2010;10:411–8. doi:10.1002/fuce.200900083.
[69] Vogler M, Bieberle-Hütter A, Gauckler L, Warnatz J, Bessler WG. Modelling Study of Surface Reactions, Diffusion, and Spillover at a Ni/YSZ Patterned Anode. J Electrochem Soc 2009;156:B663. doi:10.1149/1.3095477.
[70] Hecht ES, Gupta GK, Zhu H, Dean AM, Kee RJ, Maier L, et al. Methane reforming kinetics within a Ni–YSZ SOFC anode support. Appl Catal Gen 2005;295:40–51. doi:10.1016/j.apcata.2005.08.003.
[71] Janardhanan VM, Deutschmann O. CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes. J Power Sources 2006;162:1192–202. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.08.017.
[72] Lay-Grindler E, Laurencin J, Delette G, Aicart J, Petitjean M, Dessemond L. Micro modelling of solid oxide electrolysis cell: From performance to durability. Int J Hydrog Energy 2013;38:6917–29. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.162.
[73] Grondin D, Deseure J, Ozil P, Chabriat J-P, Grondin-Perez B, Brisse A. Solid oxide electrolysis cell 3D simulation using artificial neural network for cathodic process description. Chem Eng Res Des 2013;91:134–40. doi:10.1016/j.cherd.2012.06.003.
[74] Young JB, Todd B. Modelling of multi-component gas flows in capillaries and porous solids. Int J Heat Mass Transf 2005;48:5338–53. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.034.
[75] Todd B, Young JB. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. J Power Sources 2002;110:186–200. doi:10.1016/S0378-7753(02)00277-X.
[76] Luo L-S. Theory of the lattice Boltzmann method: Two-fluid model for binary mixtures. Phys Rev E 2003;67. doi:10.1103/PhysRevE.67.036302.
[77] McCracken M. Lattice Boltzmann methods for binary mixtures with different molecular weights. Phys Rev E 2005;71. doi:10.1103/PhysRevE.71.046704.
[78] Joshi AS, Peracchio AA, Grew KN, Chiu WKS. Lattice Boltzmann method for continuum, multi-component mass diffusion in complex 2D geometries. J Phys Appl Phys 2007;40:2961–71. doi:10.1088/0022-3727/40/9/044.

[79] Joshi AS, Grew KN, Peracchio AA, Chiu WKS. Lattice Boltzmann modeling of 2D gas transport in a solid oxide fuel cell anode. J Power Sources 2007;164:631–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.101.
[80] Grew KN, Joshi AS, Chiu WKS. Direct Internal Reformation and Mass Transport in the Solid Oxide Fuel Cell Anode: A Pore-scale Lattice Boltzmann Study with Detailed Reaction Kinetics. Fuel Cells 2010;10:1143–56. doi:10.1002/fuce.201000078.
[81] Joshi AS, Peracchio AA, Grew KN, Chiu WKS. Lattice Boltzmann method for multi-component, non-continuum mass diffusion. J Phys Appl Phys 2007;40:7593–600. doi:10.1088/0022-3727/40/23/053.
[82] Suwanwarangkul R, Croiset E, Fowler MW, Douglas PL, Entchev E, Douglas MA. Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. J Power Sources 2003;122:9–18. doi:10.1016/S0378-7753(02)00724-3.
[83] Vural Y, Ma L, Ingham DB, Pourkashanian M. Comparison of the multicomponent mass transfer models for the prediction of the concentration overpotential for solid oxide fuel cell anodes. J Power Sources 2010;195:4893–904. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.033.
[84] Laurencin J, Kane D, Delette G, Deseure J, Lefebvre-Joud F. Modelling of solid oxide steam electrolyser: Impact of the operating conditions on hydrogen production. J Power Sources 2011;196:2080–93. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.054.
[85] Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. J Power Sources 2004;138:120–36. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.06.040.
[86] Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell: II. Model-based dynamic performance and control. J Power Sources 2005;147:136–47. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.017.
[87] Iora P, Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Comparison of two IT DIR-SOFC models: Impact of variable thermodynamic, physical, and flow properties. Steady-state and dynamic analysis. Chem Eng Sci 2005;60:2963–75. doi:10.1016/j.ces.2005.01.007.
[88] Udagawa J, Aguiar P, Brandon NP. Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. J Power Sources 2007;166:127–36. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.081.
[89] Udagawa J, Aguiar P, Brandon NP. Hydrogen production through steam electrolysis: Control strategies for a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. J Power Sources 2008;180:354–64. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.01.069.
[90] Udagawa J, Aguiar P, Brandon NP. Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. J Power Sources 2008;180:46–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.026.
[91] Cai Q, Luna-Ortiz E, Adjiman CS, Brandon NP. The Effects of Operating Conditions on the Performance of a Solid Oxide Steam Electrolyser: A Model-Based Study. Fuel Cells 2010;10:1114–28. doi:10.1002/fuce.200900211.
[92] Iora P, Taher MAA, Chiesa P, Brandon NP. A one dimensional solid oxide electrolyzer-fuel cell stack model and its application to the analysis of a high efficiency system for oxygen production. Chem Eng Sci 2012;80:293–305. doi:10.1016/j.ces.2012.06.032.

[93] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. An Electrochemical Model of a Solid Oxide Steam Electrolyzer for Hydrogen Production. Chem Eng Technol 2006;29:636–42. doi:10.1002/ceat.200500378.
[94] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell. J Power Sources 2006;163:460–6. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.024.
[95] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Mathematical modeling of the coupled transport and electrochemical reactions in solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. Electrochimica Acta 2007;52:6707–18. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.084.
[96] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. Int J Hydrog Energy 2007;32:2305–13. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.03.001.
[97] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Electrochemical modeling of hydrogen production by proton-conducting solid oxide steam electrolyzer. Int J Hydrog Energy 2008;33:4040–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.065.
[98] Ni M. Computational fluid dynamics modeling of a solid oxide electrolyzer cell for hydrogen production. Int J Hydrog Energy 2009;34:7795–806. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.080.
[99] Ni M. Modeling of a solid oxide electrolysis cell for carbon dioxide electrolysis. Chem Eng J 2010;164:246–54. doi:10.1016/j.cej.2010.08.032.
[100] Ni M. An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H_2O and CO_2. J Power Sources 2012;202:209–16. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.080.
[101] Jin X, Xue X. Mathematical modeling analysis of regenerative solid oxide fuel cells in switching mode conditions. J Power Sources 2010;195:6652–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.018.
[102] Jin X, Xue X. Computational fluid dynamics analysis of solid oxide electrolysis cells with delaminations. Int J Hydrog Energy 2010;35:7321–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.158.
[103] Xie Y, Xue X. Modeling of solid oxide electrolysis cell for syngas generation with detailed surface chemistry. Solid State Ion 2012;224:64–73. doi:10.1016/j.ssi.2012.07.015.
[104] Usseglio-Viretta F, Laurencin J, Delette G, Villanova J, Cloetens P, Leguillon D. Quantitative microstructure characterization of a Ni–YSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarisation. J Power Sources 2014;256:394–403. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.094.
[105] Deseure J, Bultel Y, Dessemond L, Siebert E. Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode. Electrochimica Acta 2005;50:2037–46. doi:10.1016/j.electacta.2004.09.012.
[106] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). Int J Hydrog Energy 2008;33:2337–54. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.
[107] Chan S., Khor K., Xia Z. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. J Power Sources 2001;93:130–40. doi:10.1016/S0378-7753(00)00556-5.
[108] Chan SH, Xia ZT. Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells. J Appl Electrochem 2002;32:339–47. doi:10.1023/A:1015593326549.
[109] Li P-W, Chyu MK. Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack. J Power Sources 2003;124:487–98. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.06.001.

[110] Deseure J, Bultel Y, Dessemond L, Siebert E, Ozil P. Modelling the porous cathode of a SOFC: oxygen reduction mechanism effect. J Appl Electrochem 2007;37:129–36. doi:10.1007/s10800-006-9208-x.
[111] Grondin D, Deseure J, Brisse A, Zahid M, Ozil P. Simulation of a high temperature electrolyzer. J Appl Electrochem 2009;40:933–41. doi:10.1007/s10800-009-0030-0.
[112] Grondin D, Deseure J, Ozil P, Chabriat J-P, Grondin-Perez B, Brisse A. Computing approach of cathodic process within solid oxide electrolysis cell: Experiments and continuum model validation. J Power Sources 2011;196:9561–7. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.033.
[113] Arriagada J, Olausson P, Selimovic A. Artificial neural network simulator for SOFC performance prediction. J Power Sources 2002;112:54–60. doi:10.1016/S0378-7753(02)00314-2.
[114] Milewski J, Świrski K. Modelling the SOFC behaviours by artificial neural network. Int J Hydrog Energy 2009;34:5546–53. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.068.
[115] Grondin D, Deseure J, Ozil P, Chabriat J-P, Grondin-Perez B, Brisse A. Solid oxide electrolysis cell 3D simulation using artificial neural network for cathodic process description. Chem Eng Res Des n.d. doi:10.1016/j.cherd.2012.06.003.
[116] Adler SB. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. J Electrochem Soc 1996;143:3554. doi:10.1149/1.1837252.
[117] Adler SB. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes. Solid State Ion 2000;135:603–12. doi:10.1016/S0167-2738(00)00423-9.
[118] Marinha D, Dessemond L, Djurado E. Electrochemical investigation of oxygen reduction reaction on $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ cathodes deposited by Electrostatic Spray Deposition. J Power Sources 2012;197:80–7. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.049.
[119] Kim Y-M, Pyun S-I, Kim J-S, Lee G-J. Mixed Diffusion and Charge-Transfer-Controlled Oxygen Reduction on Dense $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ Electrodes with Various Sr Contents. J Electrochem Soc 2007;154:B802. doi:10.1149/1.2744135.
[120] Grunbaum N, Dessemond L, Fouletier J, Prado F, Caneiro A. Electrode reaction of $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ with x = 0.1 and 0.6 on $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ at $600 \leq T \leq 800$ °C. Solid State Ion 2006;177:907–13. doi:10.1016/j.ssi.2006.02.009.
[121] Nielsen J, Jacobsen T, Wandel M. Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. Electrochimica Acta 2011;56:7963–74. doi:10.1016/j.electacta.2011.05.042.
[122] Jamnik J, Maier J, Pejovnik S. A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors. Electrochimica Acta 1999;44:4139–45. doi:10.1016/S0013-4686(99)00128-0.
[123] Jamnik J, Maier J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. Phys Chem Chem Phys 2001;3:1668–78. doi:10.1039/B100180I.
[124] Baumann FS, Fleig J, Habermeier H-U, Maier J. Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)$O_{3-\delta}$ model electrodes. Solid State Ion 2006;177:1071–81. doi:10.1016/j.ssi.2006.02.045.
[125] Baumann FS, Maier J, Fleig J. The polarization resistance of mixed conducting SOFC cathodes: A comparative study using thin film model electrodes. Solid State Ion 2008;179:1198–204. doi:10.1016/j.ssi.2008.02.059.
[126] Prestat M, Koenig J-F, Gauckler L. Oxygen reduction at thin dense $La_{0.52}Sr_{0.48}Co_{0.18}Fe_{0.82}O_{3-\delta}$ electrodes. J Electroceramics 2007;18:87–101. doi:10.1007/s10832-007-9012-y.

[127] Simrick NJ, Bieberle-Hütter A, Ryll TM, Kilner JA, Atkinson A, Rupp JLM. An investigation of the oxygen reduction reaction mechanism of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ using patterned thin films. Solid State Ion 2012;206:7–16. doi:10.1016/j.ssi.2011.10.029.
[128] Esquirol A, Brandon NP, Kilner JA, Mogensen M. Electrochemical Characterization of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs. J Electrochem Soc 2004;151:A1847. doi:10.1149/1.1799391.
[129] Hershkovitz S, Baltianski S, Tsur Y. Electrochemical Impedance Analysis of SOFC Cathode Reaction Using Evolutionary Programming. Fuel Cells 2012;12:77–85. doi:10.1002/fuce.201100126.
[130] Leonide A, Rüger B, Weber A, Meulenberg WA, Ivers-Tiffée E. Impedance Study of Alternative $(La,Sr)FeO_{3-\delta}$ and $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ MIEC Cathode Compositions. J Electrochem Soc 2010;157:B234. doi:10.1149/1.3265473.
[131] Angoua BF, Slamovich EB. Single solution spray pyrolysis of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (LSCF–CGO) thin film cathodes. Solid State Ion 2012;212:10–7. doi:10.1016/j.ssi.2012.02.015.
[132] Perry Murray E, Sever M., Barnett S. Electrochemical performance of $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$–$(Ce,Gd)O_3$ composite cathodes. Solid State Ion 2002;148:27–34. doi:10.1016/S0167-2738(02)00102-9.
[133] Air Liquide. Gas Encyclpedia. Elsevier; 1976.
[134] Brodkey RS, Hershey HC. Transport phenomena: a unified approach. Columbus, OH.: Brodkey Pub.; 1988.
[135] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition. n.d.
[136] Perry RH, Green. Perry's chemical engineers' handbook. New York: McGraw-Hill; 2008.
[137] Eguchi K, Hatagishi T, Arai H. Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte. Solid State Ion 1996;86-88, Part 2:1245–9. doi:10.1016/0167-2738(96)00295-0.
[138] Adler SB, Henderson BT, Wilson MA, Taylor DM, Richards RE. Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators. Solid State Ion 2000;134:35–42. doi:10.1016/S0167-2738(00)00711-6.
[139] Cimenti M, Co AC, Birss VI, Hill JM. Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. I – Effect of Cell Geometry. Fuel Cells 2007;7:364–76. doi:10.1002/fuce.200700019.
[140] Rutman J, Riess I. Reference electrodes for thin-film solid-state ionic devices. Solid State Ion 2008;179:108–12. doi:10.1016/j.ssi.2007.12.040.
[141] Rutman J, Riess I. Placement of reference electrode in solid state electrolyte cells. Solid State Ion 2008;179:913–8. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.071.
[142] Rutman J, Riess I. Placement of reference electrode in solid electrolyte cells. Electrochimica Acta 2007;52:6073–83. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.033.
[143] Adler SB. Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes. J Electrochem Soc 2002;149:E166. doi:10.1149/1.1467368.
[144] Tsipis EV, Kharton VV. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. J Solid State Electrochem 2008;12:1367–91. doi:10.1007/s10008-008-0611-6.
[145] Schiller G, Ansar A, Lang M, Patz O. High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC). J Appl Electrochem 2008;39:293–301. doi:10.1007/s10800-008-9672-6.

[146] Laplume J. Bases théoriques de la mesure de la résistivité et de la constante de hall par la méthode des pointes. Onde Électr 1955;XXXV:113.
[147] Świerczek K, Gozu M. Structural and electrical properties of selected $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.2}O_3$ perovskite type oxides. J Power Sources 2007;173:695–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.052.
[148] Primdahl S, Mogensen M. Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. J Electrochem Soc 1999;146:2827–33. doi:10.1149/1.1392015.
[149] Hjalmarsson P, Søgaard M, Mogensen M. Electrochemical behaviour of $(La_{1-x}Sr_x)_sCo_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ as porous SOFC cathodes. Solid State Ion 2009;180:1395–405. doi:10.1016/j.ssi.2009.08.007.

Annexes

Annexe A : Description des cellules étudiées

Modèles d'électrode à hydrogène

Cellule	$h_{electrolyte}$ (µm)	h_{fonct} (µm)	$h_{support}$ (µm)	ε_{fonct}	$\varepsilon_{support}$	$\tau_{fonct,pores}$	$\tau_{fonct,YSZ}$	$\tau_{fonct,Ni}$	$\tau_{support,pore}$	T (°C)
A	100	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	800
B	100	10	90	**0,4**	0,4	11,37	6,02	9,63	3	800
C	100	10	90	**0,1**	0,4	11,37	6,02	9,63	3	800
D	100	10	90	0,2	0,4	**8**	6,02	9,63	3	800
E	100	10	90	0,2	0,4	11,37	**4**	9,63	3	800
F	100	10	90	0,2	0,4	11,37	**10**	9,63	3	800
G	100	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	**5**	3	800
H	100	10	90	0,2	**0,2**	11,37	6,02	9,63	3	800
I	100	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	**8**	800
J	**10**	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	800
K	100	**50**	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	800
L	100	10	**490**	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	800
M	100	10	**10**	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	800
N	100	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	**850**
O	100	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	**750**
P	100	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	**700**
Q	100	10	90	0,2	0,4	11,37	6,02	9,63	3	**650**

Modèles d'électrode à oxygène

Cellule	$h_{electrolyte}$ (µm)	h_{fonct} (µm)	ε	τ_{pores}	T_{LSCF}	Gaz	T (°C)
1	100	40	0,2	1,56	2,32	Air	800
2	100	40	**0,4**	1,56	2,32	Air	800
3	100	40	**0,1**	1,56	2,32	Air	800
4	100	40	0,2	**4**	2,32	Air	800
5	100	40	0,2	**1,2**	2,32	Air	800
6	100	40	0,2	**8**	2,32	Air	800
7	100	40	0,2	1,56	**1,5**	Air	800
8	100	40	0,2	1,56	**4**	Air	800
9	100	40	0,2	1,56	**8**	Air	800
10	100	**100**	0,2	1,56	2,32	Air	800
11	100	**500**	0,2	1,56	2,32	Air	800
12	100	**10**	0,2	1,56	2,32	Air	800
13	**10**	40	0,2	1,56	2,32	Air	800
14	100	40	0,2	1,56	2,32	Air	**650**
15	100	40	0,2	1,56	2,32	Air	**700**
16	100	40	0,2	1,56	2,32	Air	**760**
17	100	40	0,2	1,56	2,32	Air	**850**
18	100	40	0,2	1,56	2,32	**N_2**	800

Cellules expérimentales

Cellule	Epaisseur CGO	Epaisseur LSCF
α	3-4 µm	21 µm
β	3-4 µm	7 µm

Annexe B : Présentation d'un élément à phase constante (CPE)

Un élément à phase constante (c*onstant phase element* CPE) est couramment utilisé en spectroscopie d'impédance électrochimique pour décrire un comportement capacitif non idéal. La signification « d'élément à phase constante » signifie que l'angle de la phase du circuit représenté par cet élément est indépendant de la fréquence appliquée. L'impédance du CPE est exprimée suivant l'équation suivante et la représentation de Nyquist est faite dans la Figure B1 :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

Avec Y_0 et n les paramètres du modèle CPE indépendants de la fréquence

Sur un circuit comprenant une résistance en parallèle avec un CPE, il peut être noté que le diagramme de Nyquist, représenté dans la figure B1, est un demi-cercle affaissé d'un angle β de (n-1)*90°. De ce fait, selon la valeur de n, le CPE peut décrire différents phénomènes. Si n=1, le CPE correspond à une capacité pure avec Y_0=C. Si n=0, le CPE représente une résistance pure avec Y_0=1/R. De plus, si n=0,5, le CPE est assimilé à un élément de Warburg qui représente l'impédance crée par la résistance de diffusion d'une espèce électroactive. D'après V. F. Lvovich [B1], selon la valeur de n et le système considéré, le CPE peut être associé à ces différents phénomènes :

- Inhomogénéité de l'électrode et rugosité de la surface
- Porosité de l'électrode
- Variation en épaisseur et en conductivité de la couche
- Phénomène de diffusion lent et irrégulier
- Potentiel et densité de courant non uniforme à la surface
- Joints de grain et différentes phase cristallines

Cependant, même si un CPE permet une bonne modélisation des diagrammes d'impédance, l'interprétation de cet élément et son association à un phénomène particulier est particulièrement difficile.

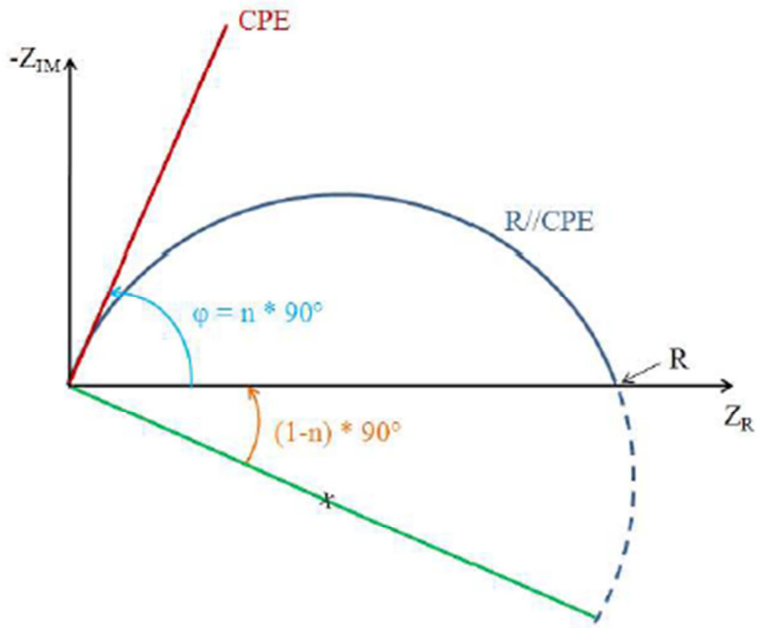


Figure B1 : Illustration de la représentation de Nyquist d'un circuit R//CPE

[B1] Lvovich VF. Impedance spectroscopy. Honoken, New Jersey: J. Wiley & Sons; 2008

Annexe C : Calcul de f_0 et de C d'un circuit R//CPE

Sachant que $Z_{R//CPE} = \frac{R}{1+RY_0(j\omega)^n}$

Et qu'il peut s'écrire $Z_{R//CPE} = \frac{R}{1+\left(j\frac{f}{f_0}\right)^{1-\left(\frac{2\beta}{\pi}\right)}}$ [C1]

Nous pouvons alors écrire par identification que $RY_0(j\omega)^n = \left(j\frac{f}{f_0}\right)^{1-\left(\frac{2\beta}{\pi}\right)}$ [C2]

De ce fait $j^n = j^{1-\left(\frac{2\beta}{\pi}\right)}$

Et $RY_0\omega^n = \left(\frac{f}{f_0}\right)^{1-\left(\frac{2\beta}{\pi}\right)}$

De cette expression nous pouvons écrire $f_0 = \frac{1}{2\pi(RY_0)^{1/n}}$

Sachant que $2\pi RCf_0 = 1$

Alors $C = R^{\frac{1-n}{n}}Y_0^{\frac{1}{n}}$

[C1] Thèse Laurent Dessemond, INP Grenoble, 1992.

[C2] Thèse Armelle Ringuedé, INP Grenoble, 1999.

Annexe D : Présentation d'un élément de Gerischer

Un élément de Gerischer combine une diffusion faradique avec une réaction non faradique. Cette réaction prend place selon un chemin de diffusion et influence au moins la concentration d'une espèce diffusante.

L'impédance complexe de cet élément à la forme suivante :

$$Z(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{K_a + j\omega}}$$

La présentation sur le diagramme de Nyquist de cet élément est donnée dans la figure D1. A haute fréquence, l'équation se rapproche d'un élément de Warburg semi-infini, alors qu'à basse fréquence, l'impédance est celle d'une résistance pure de valeur $Z_0 K_a^{-0,5}$.

De cet élément une résistance et une capacité équivalente peuvent être calculées :

$$R_{eq} = Z_0 K_a^{-0,5}$$

$$C_{eq} = \frac{1}{R_{eq} K_a}$$

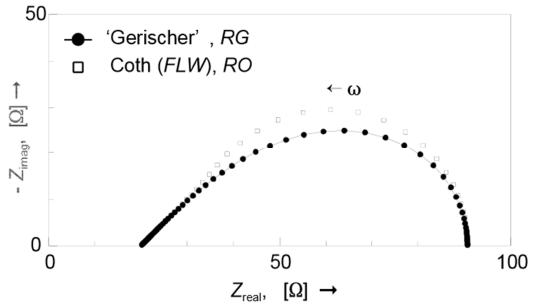


Figure D1 :Exemple de représentation de Nyquist d'un élément de Gerischer à laquelle une résistance en série de 20 Ohm a été ajoutée. Les paramètres appliqués sont Y_0=0,01 $S.s^{-0,5}$ et Ka=2 s^{-1}. Un élément de Warburg semi-infini a été pour la comparaison

[D1] The CIRCUIT DESCRIPTION CODE explained, University of Twente