

Modélisation par la méthode des éléments discrets de la conductivité effective d'électrodes pour piles à combustibles à oxyde solide (SOFC)

Ludwig C.R. Schneider^a, Christophe L. Martin^a, Yann Bultel^b & Didier Bouvard^a

a : Laboratoire SIMAP - GPM2 INPGrenoble, - UJF - CNRS
101, rue de la physique - BP46 38402 Saint Martin d'Hères cedex, France

b : Laboratoire LEPMI, INPGrenoble, - UJF - CNRS
ENSEEG, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Résumé :

Les électrodes composites des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont obtenues par frittage partiel d'un mélange de poudres conductrices ioniques et électroniques. L'amélioration des performances électrochimiques des électrodes composites passe par la multiplication des points triples (où le gaz, le conducteur ionique et le conducteur électronique sont en contact), la présence d'une porosité résiduelle suffisante et la percolation des deux réseaux de particule (ionique et électronique). Afin d'optimiser sa microstructure, nous modélisons l'électrode poreuse comme un assemblage de sphères dont le frittage est simulé par la méthode des éléments discrets. L'empilement fritté est ensuite remplacé par un réseau de résistances électroniques, ioniques et électrochimiques et la conductivité effective est calculée. Nos simulations mettent en évidence l'importance des phénomènes de percolation. Nous calculons aussi la conductivité effective d'électrodes à gradient de composition et nous proposons une nouvelle architecture, plus performante, où la percolation du réseau électronique est forcée.

Abstract :

Composite electrodes for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are obtained through partial sintering of a mixture of ionic and electronic conducting powders. Enhancing the electrochemical performances of SOFC electrodes requires the multiplication of so-called Triple Phase Boundary points (where the gas and the ionic and electronic conducting materials meet), some residual porosity, and the percolation of the two particle networks (ionic and electronic). In order to optimise its microstructure, the electrode is modelled as a 3D packing of spheres, which sintering is simulated by the Discrete Element Method (DEM). The sintered packing is then replaced by a network of electronic, ionic and electrochemical resistances, which effective conductivity is calculated. Our simulations allow the importance of percolation effects to be demonstrated. We also compute the effective conductivity of composition graded electrodes and we propose a new and more effective microstructural architecture for which the electronic network percolation is imposed.

Mots-clefs :

Piles à combustible, conduction, simulation

1 Introduction

Les anodes et cathodes des piles à combustibles à oxyde solide consistent de plus en plus en un mélange de particules conductrices électroniques et ioniques. Ce type de microstructure composite accroît la performance de l'électrode en étendant la zone électrochimiquement active de la seule interface électrode/électrolyte à l'électrode entière. En particulier, le nombre de points triples (Triple Phase Boundaries (TPBs)) est considérablement accru. Ces électrodes composites sont généralement obtenues par frittage d'un mélange de poudres, typiquement pour la cathode un oxyde conducteur électronique à base de manganite de lanthane (noté LSM) et un oxyde d'yttrium (noté YSZ). Le frittage du mélange de poudres est partiel afin de conserver une porosité résiduelle.

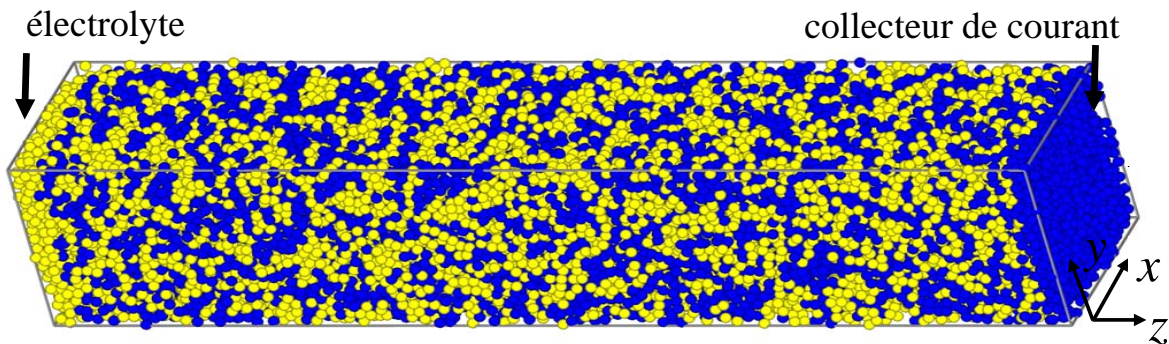


FIG. 1 – Microstructure simulée par DEM d’une électrode composite de 40000 particules (conditions périodiques dans les directions x et y).

L’objectif de l’effort de modélisation entrepris ici est d’améliorer encore les performances des électrodes en établissant un lien aussi explicite que possible avec la microstructure particulière du matériau de l’électrode. Celle-ci peut être avantageusement modélisée en utilisant des simulations discrètes (Martin *et al.*(2006)). Ces méthodes (Discrete Element Method, DEM) génèrent des microstructures numériques réalistes. En particulier, elles permettent l’élaboration d’empilements de particules pour lesquels la géométrie de chaque contact est connue (ce qui apporte des informations importantes, par exemple pour le calcul des longueurs de TPB, voir Schneider *et al.*(2006)). La position des particules est déterminée par les lois locales de frittage et l’équilibre mécanique de l’assemblage de particules. Un exemple de microstructure numérique composite avec une porosité résiduelle de 25% est illustré sur la figure 1. Toutes les particules de l’empilement, qu’elles soient conductrices ioniques ou électroniques sont de la même taille sur cet exemple, mais il est très simple de générer des empilements bimodaux ou des empilements avec des distributions de taille.

Les pertes liées à la diffusion de gaz dans l’électrode peuvent être négligées si la porosité résiduelle est suffisamment grande (typiquement $\geq 25\%$) (Virkar *et al.*(2000)). Pour déterminer la performance électrochimique de l’électrode, nous encastrons celle-ci entre une électrolyte et un collecteur de courant. Pour ce faire, nous imposons aux particules de chaque extrémité de l’axe z les paramètres des matériaux ioniques et électroniques adéquats. L’électrode a donc une épaisseur finie suivant l’axe z . L’épaisseur des électrodes des piles à combustible à oxyde solide est généralement beaucoup plus petite que les autres dimensions. Nous imposons donc des conditions périodiques suivant les deux autres directions (axes x et y , figure 1). Ce type de condition permet de conserver un nombre de particules raisonnable dans la simulation.

2 Simulation des performances électrochimiques

La conductivité effective de l’électrode dépend essentiellement de la conductivité intrinsèque de chacune des particules, de la résistance électrochimique aux points triples, du nombre et de la taille des contacts entre particules et de la microstructure de l’empilement. L’empilement numérique généré par la DEM est discrétisé en un réseau de résistances. Chaque contact est donc remplacé par une résistance ionique (contacts YSZ-YSZ), électronique (contacts LSM-LSM) ou électrochimique (contacts YSZ-LSM) (figure 2). Les résistances de contact ionique (R_{io}) et électronique (R_{el}) sont obtenues à partir des travaux de Argento and Bouvard (1996), tandis que la résistance électrochimique (R_{ec}) est tirée des travaux de Sunde (1996). En particulier, Virkar *et al.*(2000) ont montré que pour des densités de courant faibles, la résistance

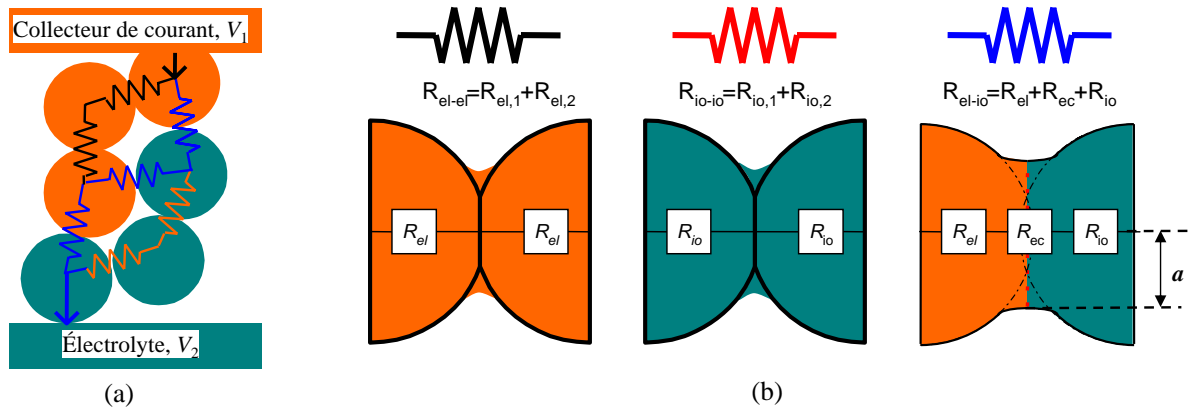


FIG. 2 – (a) Schéma de la discrétisation des trois types de résistance utilisés pour construire le réseau de résistances à partir d'un empilement partiellement fritté de particules (figure 1). (b) Calcul des trois types de résistance.

électrochimique peut être traitée de manière ohmique. Le détail de la détermination des différentes résistances est donnée dans Schneider *et al.*(2006).

Le méthode de détermination de la conductivité effective de l'électrode consiste à calculer la résistance interne d'une source de puissance. Une différence de potentiel $V_1 - V_2$ entre l'électrolyte et le collecteur de courant est imposée. La conductivité est normalisée par la surface de la membrane à l'électrolyte, A , pour obtenir la conductivité effective :

$$K_{eff} = \frac{I}{V_1 - V_2} \frac{1}{A} \quad (1)$$

Il faut noter que K_{eff} définit une conductivité pour laquelle les pertes de polarisation ne sont pas découplées des pertes RI . K_{eff} peut donc être comparée à l'inverse de la résistance de polarisation spécifique mesurée expérimentalement. Nos simulations montrent que la conductivité effective est inversement proportionnelle à la taille des particules. Par simplicité, nous avons choisi ici un rayon de particule de $1\mu\text{m}$. Les autres paramètres matériaux sont typiques des valeurs d'une cathode composite LSM-YSZ.

Paramètres matériaux :	K_{el}	K_{io}	K_{ec}	rayon des particules
(cathode)	200 S cm^{-1}	0.1 S cm^{-1}	$10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	$1 \mu\text{m}$

3 Electrodes composites homogènes

Le premier exemple d'application du modèle concerne la distribution des potentiels à l'intérieur de l'électrode. Nous étudions sur la figure 3a une cathode d'épaisseur $180\mu\text{m}$ avec une composition de 50% en particules YSZ. La figure 3a montre que lorsque le rapport K_{el}/K_{io} est suffisamment grand (typique des matériaux d'électrode), toutes les particules conductrices électroniques sont au même potentiel. Au contraire, la faible conductivité des particules conductrices ioniques induit un gradient du potentiel des particules YSZ dans l'électrode.

La figure 3b décrit l'effet de l'épaisseur de la cathode sur la performance globale de l'électrode pour différentes compositions en YSZ. La figure 3b montre que la conductivité effective

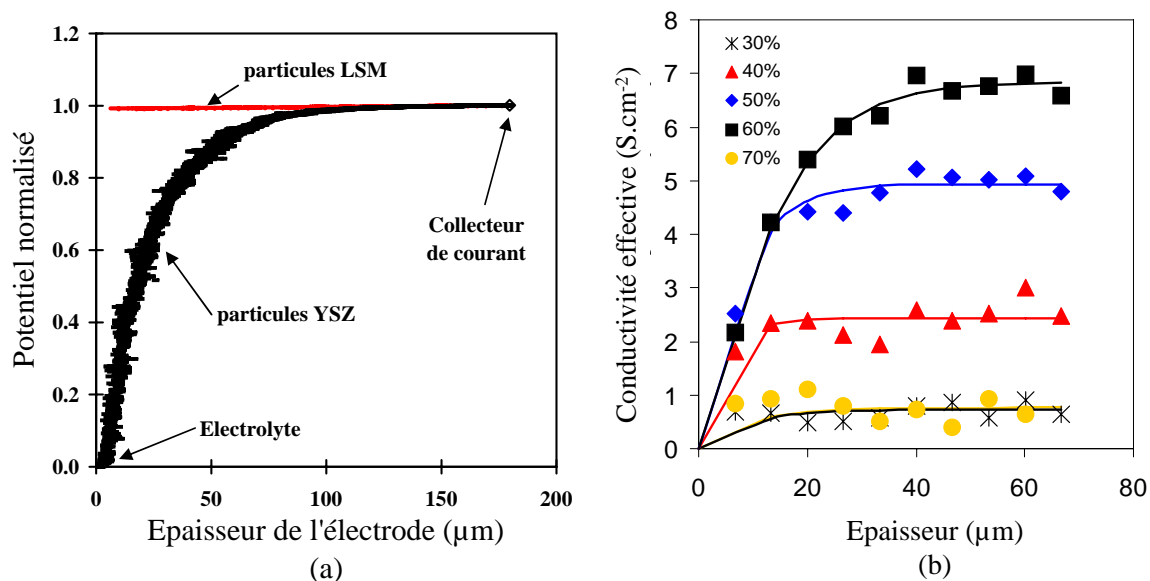


FIG. 3 – (a) Evolution du potentiel normalisé de 40 000 particules conductrices électroniques (LSM) et ioniques (YSZ) entre les deux extrémités de l'électrode. (b) Evolution de la conductivité en fonction de l'épaisseur pour différentes compositions de l'électrode (% de particules YSZ, Φ_{io}).

atteint un plateau lorsque l'épaisseur de l'électrode dépasse 40-60 μm (20 à 30 particules). L'effet de la composition de l'électrode est encore plus clair. Même si le maximum de points triples (TPBs) est obtenu pour une composition de 50%, la faible conductivité des particules ioniques impose une composition supérieure pour atteindre l'optimum de conductivité effective ($\Phi_{io}=60\%$). Au delà de cet optimum ($\Phi_{io} > 65\%$), nous avons observé la perte de la percolation du réseau électronique qui explique la diminution brutale de la conductivité effective de l'électrode.

La figure 3b montre que pour obtenir une électrode performante, il est nécessaire de multiplier le nombre de points triples, de renforcer le réseau conducteur ionique qui souffre d'une faible conductivité intrinsèque, mais aussi d'assurer la percolation du réseau électronique.

4 Electrodes composites gradées

Il est relativement simple de générer avec la DEM des électrodes à gradient de composition afin d'étudier le gain éventuel obtenu. La figure 4a montre une telle électrode à gradient pour laquelle la composition en particules ioniques diminue linéairement de $\Phi_{io}^0=100\%$ (électrolyte) à $\Phi_{io}=0\%$ (collecteur de courant). La microstructure attendue est comparée à la microstructure effective pour laquelle les particules qui n'appartiennent pas à un réseau percolant ont été retirées. Les particules électroniques, par exemple, ne sont actives que si elles appartiennent à un réseau qui percole avec le collecteur de courant. La différence entre les deux microstructures est claire et montre qu'il est important de conserver une composition minimale dans les électrodes à gradient. On peut donc s'attendre à ce que l'électrode illustrée à la figure 4a ne présente pas une bonne performance.

Ceci est confirmé à la figure 4b qui donne la performance de l'électrode en fonction de la pente du gradient pour différentes compositions initiales à l'interface de l'électrolyte (courbe (x)). Les points de pente de gradient nulle correspondent aux électrodes sans gradient. En

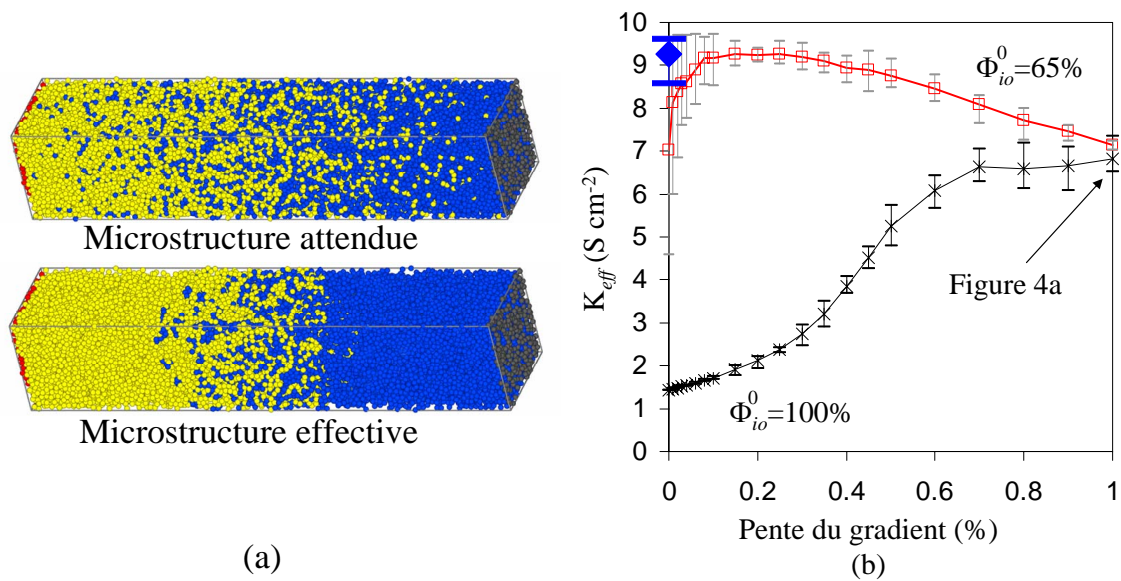


FIG. 4 – (a) Les microstructures attendues et effectives (électrochimiquement) d'une électrode à gradient de composition. (b) Performances d'électrodes gradées en fonction de la pente du gradient pour deux compositions initiales à l'interface de l'électrolyte ($\Phi_{io}^0 = 100\%$: \times , et $\Phi_{io}^0 = 65\%$: \square). Le point (\blacklozenge) correspond à une électrode non gradée et une composition $\Phi_{io} = 60\%$. Les barres d'incertitudes sont issus des résultats de 5 échantillons numériques aléatoires différents.

particulier, le point (\blacklozenge) représente une électrode sans gradient à $\Phi_{io} = 60\%$ (la plus performante d'après la figure 3a). La figure 4b montre donc que l'électrode gradée représentée figure 4a est moins performante qu'une électrode non gradée.

La meilleure électrode gradée, est une électrode faiblement gradée (pente $\simeq 20\%$) et a une composition initiale de 65% en YSZ (courbe \square). La figure 4b montre cependant qu'une telle électrode a sensiblement la même performance que l'électrode non gradée. On ne peut donc pas s'attendre, d'après ces simulations, à un gain significatif en termes de performance électrochimique pour les électrodes à gradient de composition. On se reportera à Schneider *et al.*(2007) pour une étude systématique des différents gradients.

5 Electrodes à percolation forcée et conclusions

La section précédente a montré l'importance du problème de percolation des deux réseaux de particule dans l'électrode. Nous proposons ici une nouvelle architecture microstructurale qui prend avantage des enseignements tirés sur la percolation. L'idée consiste à imposer la percolation du réseau électronique tout en renforçant au maximum le réseau ionique. Ceci est possible en reliant les particules électroniques suivant des chaînes qui joignent le collecteur de courant à l'électrolyte. Un exemple d'une telle électrode est illustré à la figure 5 où seules les particules électroniques sont visibles par souci de clarté.

La figure 5 démontre le gain apporté par cette configuration par rapport à une électrode composite non gradée. Le maximum de performance pour cette électrode est obtenu pour un réseau ionique nettement renforcé ($\Phi_{io} = 75\%$). Le nombre de points triples n'est pas optimal pour cette composition (Schneider *et al.*(2006) ont montré que cet optimum est à $\Phi_{io} = 60\%$ pour cette configuration), mais suffit pour obtenir un gain de plus de 50 % sur la performance de l'électrode.

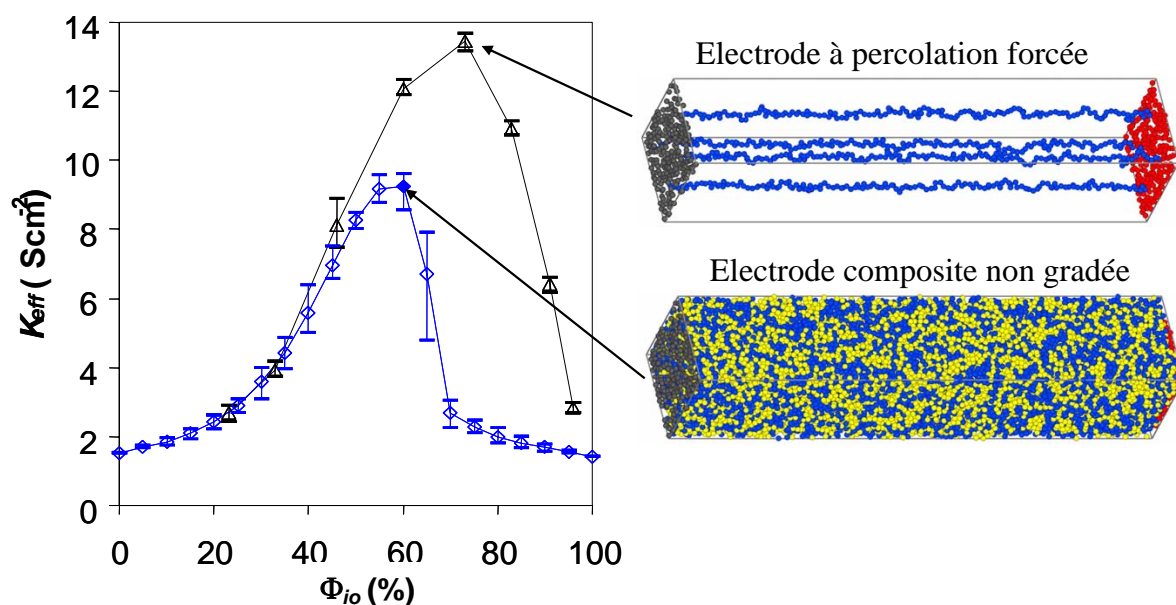


FIG. 5 – Evolution de la conductivité effective d’une électrode à percolation forcée en fonction de la composition en particules conductrices ioniques. Comparaison avec une électrode composite homogène.

Une telle électrode est sans doute difficile à réaliser dans la pratique mais elle montre la voie à suivre : assurer la percolation du réseau électronique tout en diminuant au maximum sa fraction volumique pour renforcer le réseau ionique dont la conductivité intrinsèque est faible. Les simulations présentées ici apportent donc un outil précieux d’investigation sur des microstructures existantes (électrodes composites, électrodes gradées). Elles permettent aussi d’imaginer et de tester de nouvelles architectures microstructurales.

Références

- Argento, C., Bouvard, D., 1996 Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification. *Int. J. Heat Mass Transfer* **39** 1343 – 1350
- Martin, C. L., Schneider, L. C. R., Olmos, L., Bouvard, D., 2006 Discrete element modeling of metallic powder sintering. *Scripta Mater.* **55** 425–428
- Schneider, L. C. R., Martin, C. L., Bultel, Y., Bouvard, D., Siebert, E., 2006 Discrete modelling of the electrochemical performance of SOFC electrodes. *Electrochim. Acta* **52** 314 – 324
- Schneider, L. C. R., Martin, C. L., Bultel, Y., Dessemond, L., Bouvard, D., 2007 Percolation effects in functionally graded sofc electrodes. *Electrochim. Acta* **52** 3190–3198
- Sunde, S., 1996 Monte carlo simulations of conductivity of composite electrodes for solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* **143** 1123 – 1132
- Virkar, A. V., Chen, J., Tanner, C. W., Kim, J.-W., 2000 The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **131** 189 – 198