

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Aurore MANSUY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

ETUDE DE LA DURABILITE DE CELLULES D'ELECTROLYSE DE LA VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE : INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT

Directeur de recherche : M. Fabrice Mauvy

Soutenue le 04 Décembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux	Président
M. DESSEMOND, Laurent	Professeur, LEPMI, Saint-Martin-d'Hères	Rapporteur
M. VAN HERLE, Jan	Professeur, EPFL, Lausanne	Rapporteur
Mme. TCHICAYA Lydie	Ingénieur, HELION, Aix en Provence	Examineur
Mme. MOUGIN, Julie	Ingénieur, CEA, Grenoble	Co-encadrant
Mme. PETITJEAN, Marie	Ingénieur, CEA, Grenoble	Co-encadrant
M. MAUVY, Fabrice	Professeur, Université Bordeaux	Directeur

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Aurore MANSUY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

ETUDE DE LA DURABILITE DE CELLULES D'ELECTROLYSE DE LA VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE : INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT

Directeur de recherche : M. Fabrice Mauvy

Soutenue le 04 Décembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux	Président
M. DESSEMOND, Laurent	Professeur, LEPMI, Saint-Martin-d'Hères	Rapporteur
M. VAN HERLE, Jan	Professeur, EPFL, Lausanne	Rapporteur
Mme. TCHICAYA Lydie	Ingénieur, HELION, Aix en Provence	Examineur
Mme. MOUGIN, Julie	Ingénieur, CEA, Grenoble	Co-encadrant
Mme. PETITJEAN, Marie	Ingénieur, CEA, Grenoble	Co-encadrant
M. MAUVY, Fabrice	Professeur, Université Bordeaux	Directeur

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de travail effectuées au sein du Laboratoire des Technologies de l'Hydrogène (LTH) au CEA de Grenoble, dirigé par Julie MOUGIN. Ces trois ans de recherche m'ont beaucoup apporté professionnellement mais aussi personnellement, et cela grâce à toutes les personnes qui m'ont entouré de près comme de loin. Je souhaite donc les remercier très sincèrement.

Tout d'abord je tiens à remercier mon directeur de thèse : Fabrice MAUVY, professeur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Malgré l'éloignement, j'ai pu apprécier son enthousiasme pour l'électrochimie et partager son affection pour les montagnes iséroises. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Julie MOUGIN pour m'avoir encadrée et encouragée à réaliser ces diverses études durant ces trois ans. Elle a su faire preuve d'une grande perspicacité quand au bon déroulement de la thèse.

J'adresse également toute ma reconnaissance à Jan VAN HERLE, Maître d'Enseignement et de Recherches à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et à Laurent DESSEMOND, Enseignant-Chercheur au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences à l'appréciation de ce mémoire. Je remercie également Lydie TCHICAYA, ingénieur AREVA-HELION d'avoir accepté d'assister au jury ainsi qu'à Mario MAGLIONE, directeur de l'ICMCB de participer à la présidence de ce jury de thèse.

Un grand merci tout particulier revient à Marie PETITJEAN, ingénieur au CEA, pour son aide et son soutien aussi bien scientifique que moral durant ces trois années. Sa grande disponibilité et ses qualités pédagogiques et humaines ont fortement contribué à l'aboutissement de ce mémoire.

Un merci ne suffirait pas pour remercier ma « jumelle de thèse » : Tiphaine OGIER qui a suivi mes travaux tout au long de sa thèse, et qui a toujours été de bons conseils et d'un grand soutien.

Merci également à tous ceux qui m'ont formée et aidée aux différentes techniques que j'ai pu utiliser tout au long de ma thèse : Alexandre MONTANI, Claude CHABROL, Olivier SICARDY et Nicolas SERGENT.

Mes remerciements vont également à Julie VILLANOVA qui a remarquablement conduit les analyses à l'ESRF. Elle m'a permis de découvrir le synchrotron et une technique d'analyse de pointe. Un très grand merci également à Elisa LAY, Gérard DELETTE et Jérôme LAURENCIN pour leur implication et leur aide dans la compréhension des mécanismes de dégradation.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Jean-Claude GRENIER et Jean-Marc BASSAT, directeurs de recherche à l'ICMCB, pour leurs nombreux conseils et les fructueuses discussions scientifiques que nous avons eues ensemble. J'en profite également pour remercier toute l'équipe de l'ICMCB pour leur accueil sympathique et leur bonne humeur.

Je souhaite remercier également Jérôme LAURENCIN et Sébastien ROSINI (ingénieurs de recherche au CEA) ainsi qu'Armelle RINGUEDE Chargée de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) de m'avoir si bien inculqué les rudiments de l'électrochimie.

J'ai aussi une pensée pour mes collègues qui ont contribué à rendre quotidiennement la recherche un vrai plaisir :

Notamment mon collègue de bureau Benoit SOMMACAL pour les nombreuses sorties sportives et gustatives, Karine COUTURIER pour sa perpétuelle bonne humeur, Bertrand MOREL pour ses conseils techniques aussi bien pour le travail que pour le ski, Jérôme LAURENCIN pour sa rigueur et ses précieuses recommandations en électrochimie, Stéphane DI IORIO pour ses fanfaronnades, Pascal GIROUD pour ses doigts de fée qui ont permis de monter avec succès les bancs CARMEN et Magali REYTIER qui a su mener à bien le projet FIDELHYO. Je n'oublie pas non plus François BRUCHON, fraîchement retraité et à l'initiative de nombreuses sorties, mais aussi Renan et Sophie pour leur soutien dans les « manips » et à toute l'équipe du LTH avec qui de nombreuses festivités ont été partagées.

Je remercie aussi chaleureusement les doctorants qui m'ont entouré durant ces trois ans : Aziz pour nos nombreuses discussions sur les problèmes expérimentaux, Benoit pour son dynamisme et son humour décalé et sans oublier Manon, Myriam, Jérôme, François, Guillaume et Luc. Je leur souhaite à tous une grande réussite dans leur future carrière scientifique.

Enfin j'exprime toute mon affection à ma famille et à mes amis. Et plus tendrement, un grand merci à Pierre qui a su être patient et compréhensif durant ces trois années. Il a été et continue d'être d'un grand réconfort.

Et merci également à vous cher lecteur.

Table des matières

Nomenclature	1
Introduction générale.....	3
Chapitre I : Contexte et objectifs de l'étude.....	5
1 INTERET DE L'HYDROGENE.....	6
1.1 LA SITUATION ENERGETIQUE MONDIALE	6
1.2 L'HYDROGENE : FUTUR VECTEUR ENERGETIQUE ?	6
2 LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE PRODUCTION D'HYDROGENE	7
2.1 LES PROCEDES BASES SUR L'UTILISATION D'HYDROCARBURES	8
2.2 LES PROCEDES BASES SUR L'UTILISATION DE LA BIOMASSE.....	8
2.3 LES PROCEDES BASES SUR L'UTILISATION DE L'EAU.....	8
3 INTERET ET MODES DE FONCTIONNEMENT DE L'ELECTROLYSE A HAUTE TEMPERATURE (EHT).....	10
3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'EHT	10
3.2 INTERET DE LA HAUTE TEMPERATURE	11
3.3 LES DIFFERENTES ARCHITECTURES DE CELLULE.....	12
3.4 SIMILITUDES ET SPECIFICITES DE L'EHT PAR RAPPORT AUX PILES SOFC.....	14
3.5 ASPECTS THERMODYNAMIQUES.....	15
3.6 ASPECTS CINETIQUES.....	15
3.7 LES DIFFERENTS MODES DE FONCTIONNEMENT	18
3.8 COUT DE PRODUCTION.....	18
4 CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE	19
4.1 OBJECTIFS DE LA THESE.....	19
4.2 PROJET FIDELHYO	20
Chapitre II : Matériaux et dégradation des SOEC	21
1 CHOIX DES MATERIAUX.....	22
1.1 MATERIAUX DE CELLULE.....	23
1.1.1 <i>Electrolyte</i>	23
1.1.2 <i>Electrodes</i>	23
1.2 AUTRES COMPOSANTS	25
1.2.1 <i>Interconnecteurs</i>	25
1.2.2 <i>Joint d'étanchéités</i>	26
1.3 CONTRAINTES D'ASSEMBLAGE DU MULTI-COUCHES CERAMIQUES CONSTITUANT LA CELLULE	26
1.4 SELECTION DE LA CELLULE.....	27
2 MECANISMES DE DEGRADATION.....	27
2.1 DEGRADATIONS OBSERVEES DU COTE DE L'ELECTRODE A OXYGENE ET DE L'INTERFACE ELECTRODE O ₂ / ELECTROLYTE	30
2.1.1 <i>Fissuration et délaminage de l'électrode à oxygène</i>	30
2.1.2 <i>Réactivité, interdiffusion, diffusion et ségrégation des cations</i>	32
2.1.3 <i>Cristallisation du LSFC</i>	34
2.1.4 <i>Empoisonnement au chrome</i>	34
2.2 DEGRADATION DE L'ELECTROLYTE	36
2.2.1 <i>Dégradation liée au changement de structure cristalline</i>	36
2.2.2 <i>Dégradation liée à la dégradation des joints de grains de l'électrolyte</i>	37
2.2.3 <i>Dégradation par réduction de l'électrolyte</i>	39

Table des matières

2.3	DEGRADATIONS OBSERVEES DU COTE DE L'ELECTRODE H ₂ ET DE L'INTERFACE ELECTRODE H ₂ -ELECTROLYTE	40
2.3.1	<i>Coalescence des grains de Ni</i>	41
2.3.2	<i>Dégradations liées aux impuretés</i>	42
2.3.3	<i>Interdiffusion des cations entre l'électrode H₂ et le support métallique</i>	44
2.4	INFLUENCE DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT SUR LA DEGRADATION	45
2.4.1	<i>Influence du fonctionnement en conditions cycliques</i>	47
2.4.2	<i>Influence de la température, de la densité de courant et des conditions gaz sur le vieillissement</i>	47
2.5	INFLUENCE D'UN FONCTIONNEMENT EN ENVIRONNEMENT EMPILEMENT SUR LA DURABILITE	51
Chapitre III : Montage expérimental et techniques d'études.....		54
1	DESCRIPTION DU BANC D'ESSAIS.....	55
2	DESCRIPTION DE LA CELLULE	57
3	PROTOCOLE D'ETUDE.....	61
3.1	PROTOCOLE DE DEMARRAGE	61
3.2	PERFORMANCES INITIALES.....	64
3.3	LES ETUDES SEQUENTIELLES.....	66
3.4	LES ETUDES LONGUE DUREE EN CONDITIONS STATIONNAIRES	66
3.5	REFROIDISSEMENT DE LA CELLULE	66
4	MESURES ELECTROCHIMIQUES.....	67
4.1	MESURES DES PERFORMANCES	67
4.1.1	<i>Mesures en courant continu : caractéristiques i-V</i>	67
4.1.2	<i>Caractérisation SIE (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique)</i>	69
4.2	PROTOCOLE D'ETUDE DE LA DURABILITE DES CELLULES	72
4.2.1	<i>Quantification de la dégradation à partir de la tension</i>	72
4.2.2	<i>Quantification de la dégradation à partir de l'intensité</i>	74
4.2.3	<i>Evaluation de la vitesse de dégradation des cellules à partir de la mesure de la résistance</i>	75
5	CARACTERISATIONS POST-TESTS.....	77
5.1	ANALYSES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROSCOPIE A DISPERSION D'ENERGIE (EDS)	77
5.2	ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	77
5.3	SPECTROSCOPIE RAMAN	78
5.4	ANALYSES PAR FLUORESCENCE PAR RAYONS X (XRF)	78
Chapitre IV : Caractérisations électrochimiques de la cellule CSC4 à l'état initial		79
1	LA SIE COMME OUTIL DE DIAGNOSTIC	80
1.1	METHODOLOGIE	80
1.2	EXEMPLES D'ETUDES DIAGNOSTIC	82
2	INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT.....	85
2.1	REPOSE INTENSITE-POTENTIEL	85
2.2	REPOSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	86
3	MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES DE CONVERSION	91
3.1	CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES.....	91
3.2	EVOLUTION DES COURBES I-V POUR DIFFERENTS DEBITS CATHODIQUES DE FONCTIONNEMENT	91

Table des matières

3.3	MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES DE CONVERSION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	93
4	MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE DE DIFFUSION	96
4.1	EVOLUTION DES COURBES I-V POUR DIFFERENTS RAPPORTS DE DILUTION CATHODIQUE	96
4.2	INFLUENCE DE LA DILUTION OBSERVEE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	98
5	MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE D'ACTIVATION.....	100
5.1	CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES.....	100
5.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	101
5.2.1	<i>Evolution des courbes i-V pour différentes températures de fonctionnement</i>	<i>101</i>
5.2.2	<i>Influence de la température observée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....</i>	<i>102</i>
5.3	INFLUENCE DE LA P_{H_2O}	105
5.3.1	<i>Evolution des courbes i-V pour différentes P_{H_2O}.....</i>	<i>106</i>
5.3.2	<i>Influence de la P_{H_2O} observée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....</i>	<i>107</i>
6	IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LA CSC4	109
Chapitre V : Comportement en durabilité.....		114
1.	VALIDATION DE LA METHODOLOGIE	115
1.1	PILOTAGE POTENTIOSTATIQUE/GALVANOSTATIQUE	115
1.1.1	<i>Pilotage en mode galvanostatique.....</i>	<i>116</i>
1.1.2	<i>Pilotage en mode potentiostatique.....</i>	<i>118</i>
1.1.3	<i>Comparaison pilotage en mode galvanostatique et potentiostatique.....</i>	<i>120</i>
1.2	REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS.....	122
1.2.1	<i>Effet cellule.....</i>	<i>122</i>
1.2.2	<i>Effet de la durée d'étude.....</i>	<i>124</i>
2	INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT SUR LE COMPORTEMENT EN DURABILITE DE LA CSC4	126
2.1	ETUDE DU TAUX DE CONVERSION A DENSITE DE COURANT CONSTANTE	127
2.1.1	<i>Conditions expérimentales.....</i>	<i>127</i>
2.1.2	<i>Evolution de la tension.....</i>	<i>127</i>
2.1.3	<i>Evolution des caractéristiques électrochimiques.....</i>	<i>130</i>
2.2	ETUDE DE LA DENSITE DE COURANT A TAUX DE CONVERSION CONSTANT	136
2.2.1	<i>Conditions expérimentales.....</i>	<i>136</i>
2.2.2	<i>Evolution de la tension.....</i>	<i>137</i>
2.2.3	<i>Evolution des caractéristiques électrochimiques.....</i>	<i>139</i>
2.3	EFFET COUPLE DE L'ETUDE DU TAUX DE CONVERSION ET DE LA DENSITE DE COURANT A DEBITS CONSTANTS	144
2.3.1	<i>Conditions expérimentales.....</i>	<i>144</i>
2.3.2	<i>Evolution de la tension.....</i>	<i>144</i>
2.3.3	<i>Evolution des caractéristiques électrochimiques.....</i>	<i>147</i>
2.3.4	<i>Comparaison des études séquentielles de 200 heures et stationnaires de 1000 heures.....</i>	<i>151</i>
2.4	CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT EN DURABILITE	155
2.4.1	<i>Influence de la densité de courant sur le comportement en durabilité de la CSC4</i>	<i>155</i>
2.4.2	<i>Influence du taux de conversion sur le comportement en durabilité de la CSC4</i>	<i>156</i>
2.4.3	<i>Influence du débit cathodique d'entrée.....</i>	<i>158</i>
3	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS 160	
3.1	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE.....	160
3.2	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE.....	161

Table des matières

3.2.1	<i>Caractérisations post-tests par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS)</i>	161
3.2.2	<i>Caractérisations post-tests par diffraction des Rayons X (DRX)</i>	166
3.2.3	<i>Caractérisations post-tests par spectroscopie Raman</i>	168
3.3	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS A L'ECHELLE NANOMETRIQUE PAR FLUORESCENCE X	171
3.3.1	<i>Caractérisations post-tests de la cellule neuve par fluorescence X</i>	171
3.3.2	<i>Caractérisations post-tests de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à -0,8 A/cm² par fluorescence X</i> 174	
3.4	CONCLUSION SUR LES ANALYSES POST-TESTS	176

Chapitre VI : Synthèse et discussion des résultats Perspectives.....	178
--	-----

1	PERTINENCE DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE ET LIMITES ASSOCIEES.....	179
1.1	CHOIX DE LA CELLULE CSC4	179
1.2	METHODOLOGIE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	179
1.3	ETUDE DE DURABILITE	180
2	PARAMETRES INFLUENTS SUR LA DEGRADATION DE LA CELLULE ET HYPOTHESES DE MECANISMES DE DEGRADATION	180
2.1	INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT.....	180
2.2	DEGRADATION IRREVERSIBLE	181
2.3	DEGRADATION REVERSIBLE.....	185
3	VERS LE FONCTIONNEMENT D'UN EMPILEMENT DE PUISSANCE	186

Conclusion générale.....	189
--------------------------	-----

Références bibliographiques.....	191
----------------------------------	-----

Nomenclature

APU (Auxiliary Power Unit) : Unité de puissance auxiliaire

ASC (Anode supported cell) : Cellule à support anodique, désignation en mode SOFC

ASR (Area Specific Resistance) : Résistance spécifique de surface en $\Omega \cdot \text{cm}^2$

BSCF : $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Ferro-cobaltite de baryum dopée au strontium

CET : Coefficient d'Expansion Thermique en K^{-1}

CPE : Constant Phase Element

CSC (Cathode Supported Cell) : Cellule à support cathodique, identique à l'ASC mais désignation utilisée en mode électrolyse

DRX ou **XRD** (X-Ray Diffraction) : Diffractométrie des Rayons-X

Ea : Energie d'activation en eV

EDS ou **EDX** (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) : Spectroscopie à Dispersion d'Energie

ESC (Electrolyte supported cell) : Cellule à électrolyte support

EHT : Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température

F : Constante de Faraday ($96\,490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

f : Fréquence de relaxation en Hz

GDC (ou CGO) : Cérine (CeO_2) dopée à l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3)

i : Densité de courant en A/cm^2

LSC : $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ Cobaltite de lanthane-strontium

LSF : $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ Ferrite de lanthane-strontium

LSFC : $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ Ferro-cobaltite de lanthane substitué au strontium

LSM : $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ Manganite de lanthane substitué au strontium

LZ : $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

MEB ou **SEM** (Scanning Electron Microscopy) : Microscope électronique à balayage

MET ou **TEM** (Transmission Electron Microscopy) : Microscopie électronique en transmission

MIEC (Mixed Ionic Electronic Conductor) : Conducteur mixte à la fois ionique et électronique

Ni-YSZ : Cermet de nickel et de zircone (ZrO_2) stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3)

OCV : Open Circuit Voltage

PAC : Pile à Combustible

σ : Conductivité en S/cm

Nomenclature

P_{H_2} : Pression partielle de H_2 en atm

P_{H_2O} : Pression partielle de H_2O en atm

P_{O_2} : Pression partielle de O_2 en atm

R : Constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mole}^{-1}$)

R_p : Résistance de polarisation en $\Omega.\text{cm}^2$

R_s : Résistance série en $\Omega.\text{cm}^2$

R_t : Résistance totale en $\Omega.\text{cm}^2$

SC (Steam Conversion ratio) : Taux de conversion

SIE ou **EIS** (Electrochemical Impedance Spectroscopy) : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SOEC : Solid Oxide Electrolysis Cell

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

SRU (Single Repeat Unit) : Motif élémentaire de l'empilement composé de la monocellule et des interconnecteurs

SZ : SrZrO_3

T : Température ($^{\circ}\text{C}$)

U : Tension d'électrode en V ou mV

XRF : Fluorescence des Rayons X

YDC : Cérine (CeO_2) dopée à l'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3)

8YSZ : Zircone (ZrO_2) stabilisée à 8% mol. d'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3)

Z' : Partie réelle de l'impédance en $\Omega.\text{cm}^2$

Z'' : Partie imaginaire de l'impédance en $\Omega.\text{cm}^2$

Introduction générale

Dans un contexte de demande croissante en énergie associée à une raréfaction des ressources fossiles et au réchauffement climatique (lié aux émissions de gaz à effet de serre), les solutions technologiques pour une production d'énergie propre et durable font indéniablement l'objet d'un intérêt fort et croissant.

Parmi elles, se trouve l'utilisation de l'hydrogène comme futur vecteur énergétique. En effet, en le combinant avec de l'oxygène dans une Pile à Combustible (PAC), cette technologie permet de restituer avec un très bon rendement de l'énergie électrique et aussi de la chaleur, le produit de la réaction n'étant que de l'eau. L'hydrogène est également considéré comme un vecteur de stockage des énergies renouvelables (EnR) intermittentes, notamment pour des stockages de longue durée ou saisonniers. Cependant l'utilisation de l'hydrogène pour la production d'énergie et le stockage est une solution viable uniquement s'il est produit proprement. Or de nos jours, l'hydrogène est majoritairement produit à partir de sources fossiles (reformage des hydrocarbures). Aujourd'hui, les méthodes de production les plus respectueuses de l'environnement sont issues de gaz de biomasse ou bien de l'électrolyse de l'eau.

En particulier, une technologie en voie de développement et étudiée dans ce travail est l'Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT). Ce procédé est basé sur l'utilisation de cellules à oxydes solides (SOEC pour Solid Oxide Electrolysis Cell), capable de supporter les hautes températures mises en œuvre par le procédé (environ 800°C) et possédant des propriétés physico-chimiques très spécifiques afin de convertir sous courant de la vapeur d'eau en hydrogène et en oxygène.

Contrairement aux technologies d'électrolyse à basse température réalisées à partir d'eau liquide, une des spécificités de la technologie EHT est de pouvoir fonctionner de manière réversible, c'est-à-dire soit en mode électrolyse, soit en mode pile à combustible (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell). Cette possibilité est particulièrement intéressante pour l'application stockage des EnR intermittentes comme l'énergie éolienne ou solaire. En effet, l'électricité peut être stockée, aux moments où la demande est faible grâce au fonctionnement électrolyse qui la transforme en hydrogène. Elle peut ensuite être restituée à tout moment et notamment pendant les périodes de demande en fonctionnement pile à combustible.

Pour que ces convertisseurs d'énergie soient développés en vue d'une application quotidienne, il faut non seulement qu'ils soient performants mais aussi durables. La durée de vie ciblée pour ces systèmes hydrogène est de l'ordre de 25 000 heures à 40 000 heures.

Cependant la durabilité à haute température des matériaux qui les constituent reste encore un point faible de cette technologie. Une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation est essentielle afin de pouvoir déterminer des stratégies de fonctionnement permettant de maximiser la durée de vie, ou de mettre en œuvre des matériaux, des microstructures voire des solutions technologiques permettant de minimiser les mécanismes de dégradation influents. C'est justement dans ce contexte que cette étude s'intéresse à l'identification et l'analyse des processus de dégradation intervenant à l'échelle des cellules SOEC utilisées pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température.

Pour cela, un premier axe de recherche porte sur l'étude électrochimique fine d'une cellule EHT à l'état initial. Pour ce diagnostic initial, la réponse de la cellule est analysée sous différentes conditions de fonctionnement telles que la température, la densité de courant et la composition des gaz. En vue d'une analyse en fonctionnement prolongé, un circuit électrique équivalent est mis en place afin d'attribuer les différentes contributions de la cellule à une plage de fréquences caractéristiques déterminée.

La seconde partie du travail vise ensuite à étudier les performances électrochimiques de la cellule en fonctionnement prolongé en mode EHT et d'identifier l'influence sur le comportement de la cellule en durabilité des paramètres de fonctionnement tels que le taux de conversion de la vapeur d'eau d'une part, la densité de courant d'autre part et enfin l'effet couplé de ces deux paramètres. Pour cela, des mesures *in situ* sont réalisées au cours du temps sur des essais séquentiels par paliers de 200 heures en mode EHT. Ces études ont pour objectifs de déterminer le meilleur compromis performances-durabilité. D'autres essais de durabilité en fonctionnement stationnaire de 1000 heures sont également réalisés. Ces essais permettent non seulement de valider la reproductibilité des mesures avec les essais séquentiels mais également d'avoir des échantillons pour les caractérisations post-tests. Différentes techniques sont utilisées pour ces analyses post-mortem, telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Raman et la Fluorescence des Rayons X (XRF). Ces caractérisations permettent de faire le lien entre les dégradations électrochimiques observées et les changements morphologiques, microstructuraux et de composition des matériaux afin de pouvoir faire des hypothèses sur les mécanismes de dégradation susceptibles de se produire au sein de la cellule.

Chapitre I

Contexte et objectifs de l'étude

1	INTERET DE L'HYDROGENE.....	6
1.1	LA SITUATION ENERGETIQUE MONDIALE	6
1.2	L'HYDROGENE : FUTUR VECTEUR ENERGETIQUE ?	6
2	LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE PRODUCTION D'HYDROGENE	7
2.1	LES PROCEDES BASES SUR L'UTILISATION D'HYDROCARBURES	8
2.2	LES PROCEDES BASES SUR L'UTILISATION DE LA BIOMASSE	8
2.3	LES PROCEDES BASES SUR L'UTILISATION DE L'EAU.....	8
3	INTERET ET MODES DE FONCTIONNEMENT DE L'ELECTROLYSE A HAUTE TEMPERATURE (EHT)	10
3.1	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'EHT.....	10
3.2	INTERET DE LA HAUTE TEMPERATURE	11
3.3	LES DIFFERENTES ARCHITECTURES DE CELLULE.....	12
3.4	SIMILITUDES ET SPECIFICITES DE L'EHT PAR RAPPORT AUX PILES SOFC	14
3.5	ASPECTS THERMODYNAMIQUES	15
3.6	ASPECTS CINETIQUES	15
3.7	LES DIFFERENTS MODES DE FONCTIONNEMENT	18
3.8	COUT DE PRODUCTION.....	18
4	CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE	19
4.1	OBJECTIFS DE LA THESE	19
4.2	PROJET FIDELHYO	20

1 Intérêt de l'hydrogène

1.1 La situation énergétique mondiale

L'un des défis majeurs du 21^{ème} siècle est de faire face à une demande énergétique croissante tout en respectant la pérennité des ressources de la planète. Selon un rapport de l'Agence Internationale de l'Energie d'Octobre 2008 [EIA 2008], la demande mondiale en électricité ne cesse d'augmenter (de plus de 5,5% /an) et plus de 80% de ces besoins sont couverts par des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon). Dans un contexte de réchauffement climatique et d'appauvrissement des ressources naturelles, il est donc important de remplacer progressivement ces énergies fossiles par des sources d'énergies propres. C'est justement dans cette vision de développement durable que de nombreuses recherches sur les nouvelles énergies de demain ont vu le jour.

1.2 L'hydrogène : futur vecteur énergétique ?

Une solution prometteuse et propre face à ce contexte alarmant est l'utilisation du dihydrogène (H_2 , appelé aussi hydrogène) comme futur vecteur énergétique. Il présente l'avantage d'être transportable, stockable, et possède un pouvoir calorifique massique très important (120 MJ/kg contre 50 MJ/kg pour le gaz naturel) [Alleau2004]. Cette énergie peut être restituée par combustion mais peut également être convertie en électricité par oxydation électrochimique dans une pile à combustible (PAC). Sa « consommation » ne produit pas de gaz à effet de serre mais uniquement de l'eau et de l'électricité. Il constitue aussi un moyen de stocker les énergies renouvelables et de pallier à leur caractère intermittent [Guan2004]. Pendant les heures creuses de consommation, l'électricité en surplus est convertie en hydrogène. Il est stocké puis l'énergie chimique est restituée sous forme d'électricité grâce à une Pile à Combustible (PAC) lors des pics de consommation. Pour des applications stationnaires, l'hydrogène est donc une solution complémentaire au vecteur électricité. Une plateforme de recherche et développement servant à stocker l'énergie solaire sous forme d'hydrogène a d'ailleurs été mise en place en 2012 à Ajaccio en Corse. Cette plateforme, baptisée Myrte pour Mission hYdrogène Renouvelable pour l'inTégration au réseau Electrique, permettra de développer un système et une stratégie de pilotage visant à améliorer la gestion et la stabilisation du réseau électrique Corse.

Par ailleurs, la pile à combustible peut être utilisée comme un procédé de cogénération d'électricité et de chaleur : la chaleur produite peut facilement être valorisée (eau chaude sanitaire, réseau de chaleur) permettant ainsi d'augmenter le rendement global et diminuer les coûts d'exploitation. Pour un usage domestique ou industriel, ce système de production d'énergie décentralisé possède un excellent rendement de l'ordre de 80% et permet de minimiser pour les zones isolées les pertes en ligne [Guichardot2004].

L'utilisation non stationnaire de l'hydrogène est également envisageable pour le remplacement des hydrocarbures comme combustible dans les transports. Dans ce cas, l'hydrogène stocké est consommé afin de produire via une PAC l'électricité qui alimente le moteur électrique pour assurer la motricité du véhicule, potentiellement de manière couplée à des batteries : la PAC est dans ce dernier cas utilisée en tant que prolongateur d'autonomie. La taille de cette PAC est alors fonction des cycles d'utilisation, de l'autonomie désirée, de la taille du véhicule et du réservoir d'hydrogène. De nombreuses recherches sont en cours actuellement pour optimiser son poids et sa taille.

La durée de vie ciblée pour ces systèmes hydrogène va dépendre essentiellement du type d'application et des conditions de fonctionnement. Pour une application stationnaire, la durée de vie requise est de l'ordre de 40 000 heures (environ 5 ans) sans arrêt. Et pour une application mobile, elle est de 150 000 km soit environ 4 000 heures (6 mois) mais avec des conditions de fonctionnement sévères avec notamment de nombreux cycles marche/arrêt [Hayd2007].

2 Les différentes technologies de production d'hydrogène

L'hydrogène est l'atome le plus présent dans l'univers. Cependant à l'état naturel il est toujours associé à d'autres atomes et le dihydrogène gazeux est très rare sur terre. Il ne peut donc pas être considéré comme source d'énergie primaire. Son utilisation comme futur vecteur énergétique n'a d'intérêt que si son mode de production a un faible impact écologique. Les différentes méthodes de production du dihydrogène peuvent être classées en trois grandes familles en fonction de la nature de la source primaire d'énergie qu'elles utilisent : les procédés basés sur l'utilisation d'hydrocarbures, ceux basés sur l'exploitation de la biomasse et enfin ceux utilisant l'eau. Actuellement, 96% de l'hydrogène utilisé industriellement est produit à partir de gaz naturel, de pétrole et de charbon (voir Figure I-1).

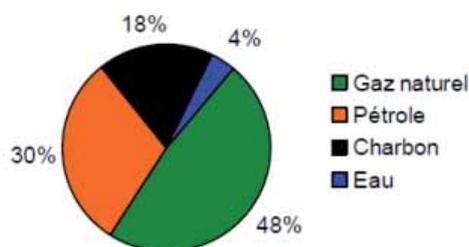
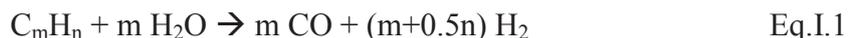


Figure I-1 : Ressources naturelles actuellement utilisées pour produire le dihydrogène H₂ [Kothari2008]

Seulement 4% proviennent de l'électrolyse de l'eau, et la part issue de la biomasse est encore plus faible (moins de 1%) [Kothari2008].

2.1 Les procédés basés sur l'utilisation d'hydrocarbures

Actuellement, pour des raisons économiques, la majorité du dihydrogène est produit à partir d'hydrocarbures, et plus particulièrement à partir du méthane. Il existe plusieurs procédés de production : les principaux sont le reformage par la vapeur d'eau (vaporeformage), l'oxydation partielle et le reformage auto-thermal. Ces procédés consistent à convertir un composé riche en hydrogène comme le méthane, l'essence ou l'ammoniac en un mélange riche en dihydrogène qui en est ensuite isolé. La réaction de vaporeformage s'écrit (Eq.I.1).



En plus d'utiliser des combustibles fossiles, ces procédés sont émetteurs de gaz à effet de serre. Plus de 11 kg de CO₂ sont produit pour 1 kg d'H₂ [Lefebvre-Joud2009].

2.2 Les procédés basés sur l'utilisation de la biomasse

Le terme de biomasse regroupe de nombreux composés, en particulier les déchets organiques provenant de l'agriculture ou de la consommation humaine. Le procédé le plus mature est la gazéification de la biomasse, mais il est encore peu déployé. Ce procédé basé sur le principe de l'oxydation partielle mène à l'obtention d'un mélange contenant du dihydrogène, du méthane, du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi que du diazote. Il existe également d'autres procédés (photolyse, fermentation) mettant en jeu des organismes vivants qui dégradent les matières organiques (biomasse) en dihydrogène, mais ils sont encore au stade de développement [Holladay2009].

2.3 Les procédés basés sur l'utilisation de l'eau

Le procédé de fabrication de l'hydrogène le plus répandu à partir d'eau est l'électrolyse de l'eau. La réaction bilan peut s'écrire sous la forme (Eq.I.2) :



L'électrolyse a pour source d'énergie l'électricité. Cette technique présente l'avantage, contrairement aux méthodes décrites précédemment, de ne pas produire de CO ou de CO₂ comme sous-produits de réaction. Si la source d'énergie primaire utilisée est renouvelable, il est alors possible de parler d'hydrogène "propre". De nombreuses études sont envisagées sur la production d'hydrogène à partir de l'utilisation d'énergies solaire, éolienne mais aussi de l'énergie et de la chaleur produite par les centrales nucléaires [Kothari2008, Ewan2005, Rivera-Tinoco2010].

Il existe plusieurs types d'électrolyseurs qui se différencient notamment par la nature des matériaux qui les composent et leur température de fonctionnement conditionnant le recours à de l'eau liquide ou sous forme de vapeur. Ils sont résumés sur la figure I-2 suivant leur maturité technique et commerciale ainsi que leur rendement énergétique. On trouve :

- l'électrolyseur alcalin : il est composé de deux électrodes métalliques (généralement en nickel) séparées par un électrolyte aqueux composé d'environ 30 % en masse de KOH ou NaOH. Les températures de fonctionnement sont comprises entre 70 et 80°C. Néanmoins, ce procédé est pénalisé par un vieillissement des matériaux par corrosion, en raison de la présence de bases fortes dans l'électrolyte, et par le fait qu'elle ne puisse pas fonctionner sur une gamme large autour du point de fonctionnement pour lequel elle a été dimensionnée. C'est la technologie la plus mature industriellement, elle présente un rendement de l'ordre de 35%.
- les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM) qui fonctionnent à basse température (80-100°C). Dans ce cas l'électrolyte est une membrane polymère conductrice protonique (H^+). Cette technologie est encore au stade de la recherche et du développement.
- les électrolyseurs de la vapeur d'eau à haute température (EHT). Ils fonctionnent à des températures allant de 700 à 1000°C. Les cellules utilisées sont des cellules à oxyde solide. Une description plus approfondie de ce procédé encore au stade de la recherche est détaillée au paragraphe suivant.

Procédé	Source d'hydrogène	Rendement		Maturité
		[Holladay09]	[Hauch08]	
Vaporeformage	Hydrocarbures	70-85 %	60-85 %	Commercial
Oxydation partielle	Hydrocarbures	60-75 %	60-85 %	Commercial
Reformage auto-thermal	Hydrocarbures	60-75 %	60-85 %	Court terme
Reformage plasma	Hydrocarbures	9-85 %	NC	Long terme
Reformage en phase aqueuse	Carbohydrates	35-55 %	NC	Moyen terme
Reformage de l'ammoniac	Ammoniac	NC	NC	Court terme
Gazéification de la biomasse	Biomasse	35-50 %	NC	Commercial
Photolyse biologique	Eau	0,5 %	NC	Long terme
Fermentation	Biomasse	60-80 %	NC	Long terme
Photo-fermentation	Biomasse	0,1 %	NC	Long terme
Electrolyse microbiologique	Biomasse	78 %	NC	Long terme
Electrolyse alcaline	Eau	50-60 %	NC	Commercial
Electrolyseur membranaire	Eau	55-70 %	NC	Court terme
EHT	Eau	40-60 %	> 95 %	Moyen terme
Cycles thermochimiques	Eau	NC	30-40 %	Long terme
Photo-électrolyse	Eau	12,4 %	~10 %	Long terme

Figure I-2 : Récapitulatif des différentes technologies de production du dihydrogène, rendements énergétiques et stades de "maturité commerciale" [Chauveau2009]

3 Intérêt et modes de fonctionnement de l'Electrolyse à Haute Température

Notre étude s'intéresse à l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT) qui utilise des cellules à oxydes solides. Comme mentionné précédemment, la température de fonctionnement est comprise entre 700 et 1000°C ce qui présente des intérêts thermodynamiques et cinétiques mais engendre également des contraintes sur les choix des matériaux.

3.1 Principe de fonctionnement de l'EHT

Un électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (EHT) est un système électrochimique basé sur la dissociation de l'eau en H_2 et O_2 à des températures comprises entre 700 et 1000°C selon l'équation bilan Eq. I.2. Ce procédé de fabrication de l'hydrogène a été particulièrement étudié dans les années 80. Par exemple en 1983 chez Argonne National Laboratory (USA), en 1985 chez ECN (Pays-Bas) et chez Dornier (Allemagne) et en 1989 chez Ceramatec (USA). Depuis, de nombreuses avancées ont été réalisées et permettent actuellement d'envisager des applications intéressantes [Alleau2004].

La cellule élémentaire d'un EHT est composée d'un assemblage de deux électrodes poreuses : l'électrode positive à oxygène (que l'on nommera aussi Anode) et l'électrode négative à hydrogène (Cathode), séparées par un électrolyte dense. Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydoréduction (Eq. I.3 et Eq. I.4) et permettent la conduction des électrons. L'électrolyte est quant à lui un isolant électronique et un bon conducteur ionique : il permet la conduction des ions O^{2-} entre les deux électrodes. Cet assemblage est décrit à la figure I-3 [Ni2008].

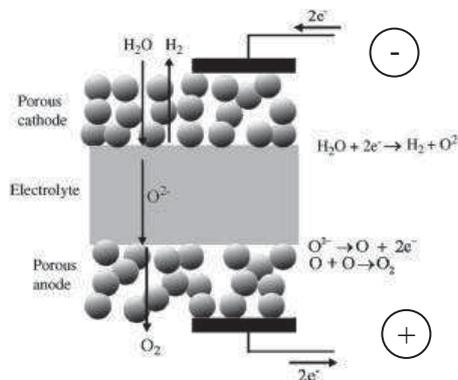
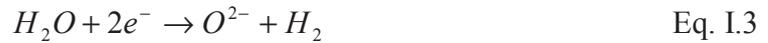


Figure I-3 : Schéma de fonctionnement d'une cellule élémentaire à haute température [Ni2008]

La vapeur d'eau est introduite du côté cathodique de la cellule. La cathode est alors le siège de la réduction électrochimique de l'eau suivant la réaction :



Les ions O^{2-} créés migrent à travers l'électrolyte qui est un conducteur purement ionique. A l'interface avec l'anode, ils s'oxydent en dioxygène O_2 et libèrent des électrons selon la réaction :



On note que lors de la dissociation de la vapeur d'eau, deux électrons sont échangés pour produire une mole d' H_2 et quatre électrons pour produire une mole d' O_2 .

3.2 Intérêt de la haute température

Le fait de travailler à haute température présente de nombreux avantages :

- d'un point de vue thermodynamique : l'énergie totale nécessaire à la réaction de dissociation de l'eau (ΔH) est plus faible à haute température (en phase gazeuse) à cause de la transformation liquide/gaz de la molécule d' H_2O . Cette énergie se décompose en énergie électrique (enthalpie libre : ΔG) et en énergie thermique (quantité de chaleur : $T\Delta S$) selon l'équation (Eq. I.5):

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T \times \Delta S(T) \quad \text{Eq. I.5}$$

Comme le montre la figure I-4 [Atkins2002], l'énergie totale à fournir à haute température est réduite par rapport aux faibles températures ($T < 100^\circ C$) grâce à la plus faible enthalpie liée au changement d'état ($3,1 \text{ kWh/Nm}^3$ d' H_2 pour l'EHT contre $4,1 \text{ kWh/Nm}^3$ d' H_2 pour l'électrolyse de l'eau conventionnelle).

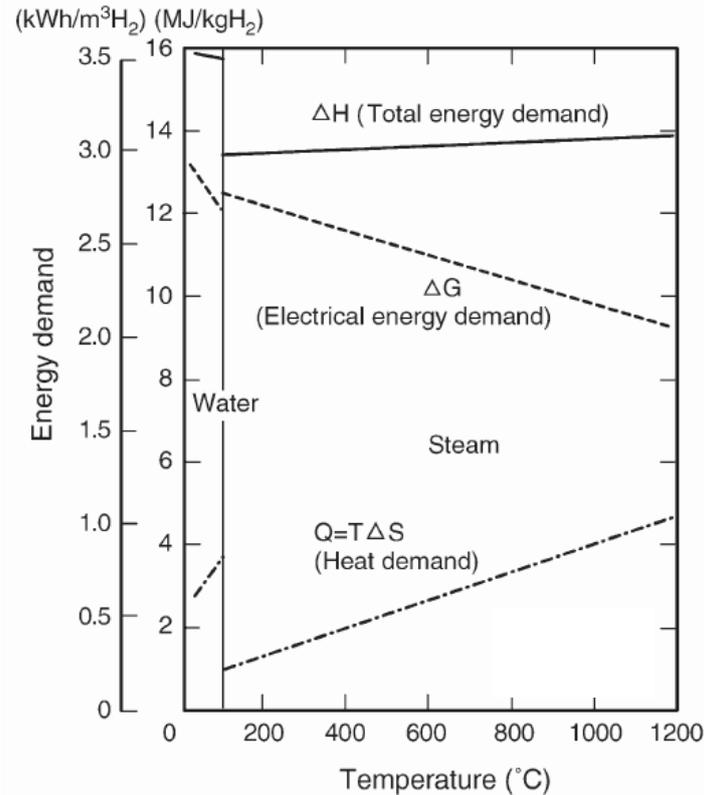


Figure I-4 : Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau [Atkins2002]

- la part d'énergie thermique apportée ($T\Delta S$) augmente avec la température alors que l'énergie électrique (ΔG) diminue. A haute température, la demande électrique devient alors moins importante. La chaleur étant moins chère et pouvant être apportée par une source extérieure comme une centrale nucléaire, des énergies renouvelables ou des rejets industriels [Mansilla 2007, Ni2008, Elder2009], la haute température présente un intérêt économique.
- le fait de travailler à haute température enlève le besoin d'utiliser des catalyseurs au niveau des électrodes (souvent coûteux) indispensables aux réactions électrochimiques aux basses températures.
- enfin, en matière de compacité, l'EHT permet d'atteindre de fortes densités de courant: d'où une grande capacité de production dans un volume moindre.

3.3 Les différentes architectures de cellule

Il existe différentes architectures de cellule EHT. Des représentations schématiques sont reportées à la figure I-5. La plus ancienne est l'architecture à électrolyte support : le maintien mécanique est réalisé par un électrolyte épais de 200 à 300 μm et les électrodes sont déposées de part et d'autre de la membrane support. L'épaisseur des électrodes est de l'ordre de 10 à 30 μm . La faible conductivité ionique de l'électrolyte limite la température d'utilisation à des

températures élevées (supérieures à 850°C, jusqu'à 1000°C). Afin de diminuer cette température une autre architecture a été développée : la cellule à électrode support. Le maintien mécanique se fait grâce à une des électrodes, le plus souvent l'électrode à hydrogène. Son épaisseur est de l'ordre de 200 à 1500 µm suivant les fabricants. L'électrolyte se présente sous forme de film mince et dense d'épaisseur entre 5 à 30 µm, ce qui limite la chute ohmique et permet un fonctionnement à plus basse température ($\leq 800^\circ\text{C}$). Une nouvelle architecture est en cours de développement afin de diminuer les coûts des matériaux de cellule : la cellule à métal support. Cette architecture utilise un support mécanique en métal sur lequel est déposé le tri-couche anode/électrolyte/cathode en faible épaisseur. Les épaisseurs de couches étant minimisées, les quantités de matière céramiques (les plus coûteuses) sont ainsi réduites et les performances restent très bonnes. La température de fonctionnement peut ainsi être abaissée en dessous de 700°C.

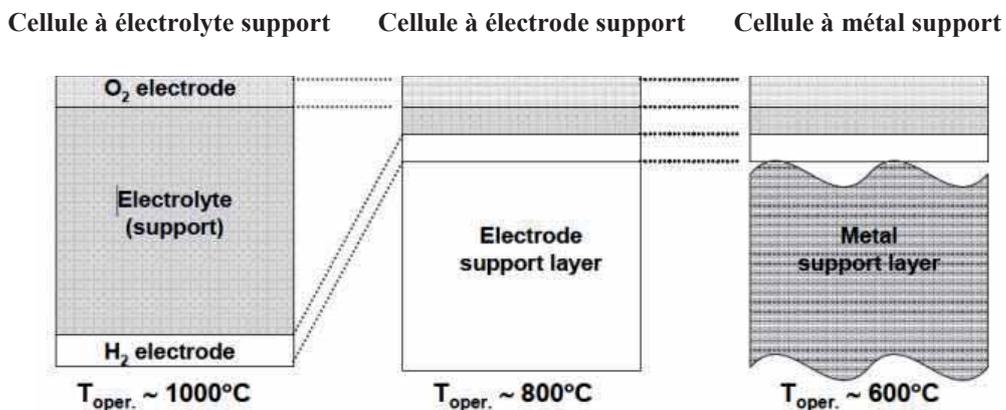


Figure I-5 : Les différentes architectures de cellule [Hauch2007]

Afin d'augmenter la capacité de production des électrolyseurs, les cellules élémentaires sont empilées les unes sur les autres et reliées entre elles par des interconnecteurs permettant le contact électrique et l'alimentation en fluides. Cet empilement, appelé stack est représenté figure I-6.

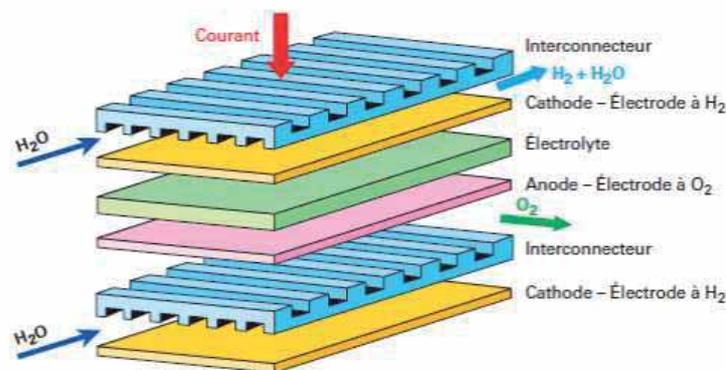


Figure I-6 : Schéma de principe d'un empilement stack pour EHT [Lefebvre-Joud2009]

3.4 Similitudes et spécificités de l'EHT par rapport aux piles SOFC

On peut noter que les cellules et empilements stack EHT peuvent fonctionner de manière réversible en mode SOFC et EHT, contrairement aux technologies de piles et d'électrolyseurs basse température pour lesquelles le fonctionnement réversible est difficilement réalisable et conduit à une efficacité moindre dans les deux modes électrolyse et pile.

De par son fonctionnement et sa conception, une cellule d'électrolyse à haute température se rapproche d'une cellule pour pile à combustible SOFC. Ce type de cellule a été conçu pour fonctionner à haute température, et présente le même concept d'assemblage. Aujourd'hui, les matériaux de cellules sont souvent les mêmes qu'en SOFC. La plupart du temps, ils ont été optimisés pour un fonctionnement en mode SOFC (mais encore rarement en mode SOEC).

Cependant, les conditions de fonctionnement des cellules en génération de courant (SOFC) et en électrolyse sont sensiblement différentes. En SOFC, l'électrode à oxygène est le siège de la réduction de l'oxygène (O_2 en ions O^{2-}) et l'électrode à hydrogène siège de l'oxydation de l'hydrogène (H_2) en eau (H_2O). En EHT, les réactions aux électrodes sont inversées : l'électrode à hydrogène travaille comme une cathode et l'électrode à oxygène fonctionne en anode (voir figure I-7). Suivant le mode de fonctionnement, le sens de conduction des ions O^{2-} n'est donc pas le même. En fonctionnement en pile, du courant électrique et de la chaleur sont produits à partir des gaz H_2 et O_2 , alors qu'en mode EHT il y a utilisation du courant électrique issu d'un système externe et de l'énergie thermique pour produire les gaz H_2 et O_2 . Et comme représenté sur la figure I-7, les électrodes n'ont pas les mêmes surtensions.

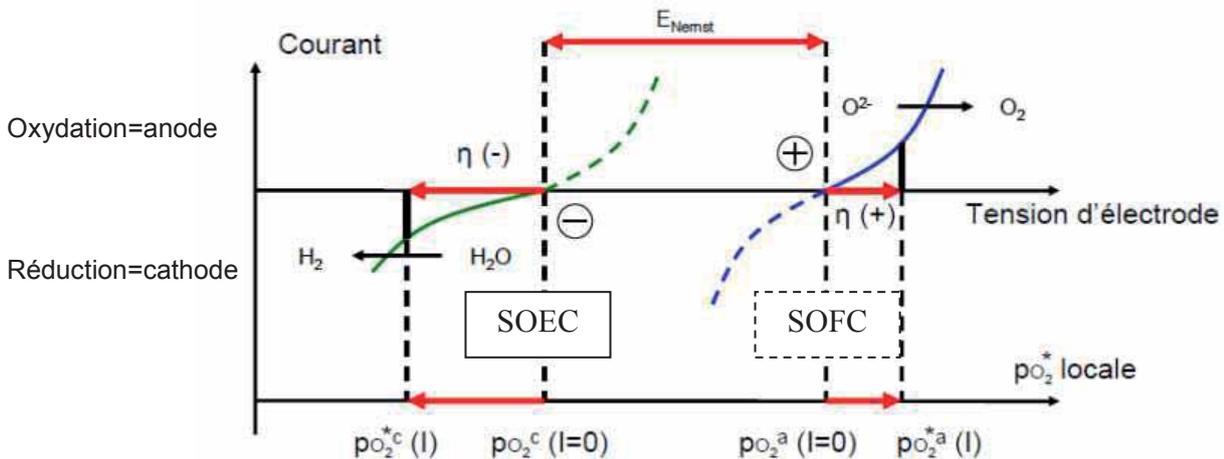


Figure I-7 : Représentation schématique des surtensions aux électrodes d'un électrolyseur [Guan2006]

Une des principales différences entre les fonctionnements SOFC et EHT concerne les conditions d'alimentation en gaz imposées aux électrodes. Notamment l'électrode à hydrogène est alimentée en H_2 contenant peu d'eau (3%) lors du fonctionnement en pile alors

qu'en fonctionnement en mode EHT, la proportion de vapeur d'eau en entrée de cellule peut atteindre 100% et dépasse classiquement les 90% (et 10% en H₂). La proportion de vapeur d'eau est donc très différente entre les deux modes de fonctionnement et le sens du gradient de pression partielle d'H₂O dans l'électrode à hydrogène est inversé. De plus, les pressions partielles en oxygène (P_{O₂}) aux interfaces ne sont plus les mêmes. Or la différence de P_{O₂} entre les deux électrodes va avoir une influence importante sur la tension de la cellule en circuit ouvert (selon la relation de Nernst) et sur les surtensions aux électrodes (lors du passage du courant). Ce phénomène est illustré à la figure I-7. Par exemple, au niveau de l'électrode à oxygène sous polarisation cathodique, (fonctionnement SOFC), la P_{O₂} locale s'appauvrit (on consomme de l'O₂). La P_{O₂} peut alors descendre jusqu'à 10⁻⁵-10⁻⁶ bar. Alors que sous polarisation anodique (fonctionnement EHT), la P_{O₂} locale augmente (de l'oxygène est créé localement) et peut atteindre des valeurs très élevées localement de l'ordre de 10³-10⁴ bar (Figure I-7).

3.5 Aspects thermodynamiques

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique (*i*=0 A), la tension aux bornes de la cellule peut être calculée à l'aide de la loi de Nernst :

$$E_{\text{nernst}(i=0)} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{\text{Elect.O}_2}}{P_{O_2}^{\text{Elect.H}_2}}\right) \quad \text{Eq.I.6}$$

Avec R : Constante des gaz parfaits,

F : Constante de Faraday

T : Température

n : Nombre d'électrons échangés pour une molécule d'O₂, ici n=4

$P_{O_2}^{\text{Elect.O}_2}$: Pression partielle d'oxygène au niveau de l'électrode à oxygène

$P_{O_2}^{\text{Elect.H}_2}$: Pression partielle d'oxygène au niveau de l'électrode à hydrogène

Cette tension est appelée « tension en circuit ouvert » ou Open Circuit Voltage (OCV). Elle dépend des conditions de gaz auxquelles sont soumis les sites électro-catalytiques des électrodes de part et d'autre de l'électrolyte.

3.6 Aspects cinétiques

Sous courant, la loi de Nernst n'est plus applicable. Au sein de la cellule, lorsque l'on applique du courant entre l'anode et la cathode, des processus irréversibles de fonctionnement apparaissent. Une partie de l'énergie apportée est dissipée (sous forme de chaleur) lors des réactions électrochimiques. Ces pertes d'énergie sont principalement liées :

- aux résistances ohmiques (notées RI : R étant la résistance et I le courant). Les pertes ohmiques proviennent de deux contributions principales: une liée à la résistivité de l'électrolyte et l'autre aux résistances de collectage du courant. La première représente la résistance de l'électrolyte à la migration des ions oxydes (O^{2-}). Cette résistance va dépendre de la nature du matériau, de son épaisseur et de la température. Une solution afin de limiter les pertes ohmiques est de minimiser l'épaisseur de l'électrolyte (cellules à électrode support plutôt qu'à électrolyte support), de travailler à haute température afin d'augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte ou encore de choisir un matériau présentant une meilleure conductivité ionique. La deuxième contribution représente la résistance induite par la connexion électrique entre les cellules et les plaques/fils d'interconnexions : si le contact est mauvais une résistance importante apparait. Cette résistance peut être réduite grâce à l'utilisation de matériaux très conducteurs, d'une couche de contact et d'un système de serrage adapté (voir Chapitre III. 3 Protocole d'étude). Les pertes ohmiques dans les électrodes sont très faibles, elles sont supposées négligeables initialement.
- aux surtensions d'activation (η_{act}). Ces surtensions représentent la barrière énergétique à franchir pour que les réactions électrochimiques puissent se produire. Elles sont associées à des processus faradiques liés à l'irréversibilité du transfert électronique lors de la réaction électrochimique. L'amplitude de ces surtensions dépend de la vitesse du processus de transfert de charges, de la surface active de l'électrode, de l'activité électrocatalytique du matériau et de la température. Les surtensions d'activation η_{act} anodique et cathodique sont liées classiquement à la densité de courant qui traverse la cellule par l'intermédiaire de la relation de Butler-Volmer (Eq. I.7):

$$\eta_{act_electrode} = \frac{-2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{i_0} \right)_{electrode} \quad \text{Eq.I.7}$$

$$\text{Avec } i_0^{cathode} = A \times (y_{H_2}(i=0))^m \times (y_{H_2O}(i=0))^n \times e^{\frac{-E_a^{cathode}}{RT}} \quad \text{Eq. I. 8}$$

Avec i la densité de courant considérée, i_0 la densité de courant d'échange de l'électrode considérée, A une constante, m et $n=1$ et y les fractions molaires à l'interface [Costamagna1998].

- aux surtensions de concentration (η_{conc}) qui traduisent les effets de transport (l'accumulation ou l'appauvrissement en gaz) vers les sites réactionnels. Cette dissipation d'énergie dépend de la morphologie de l'électrode (surface active, porosité, taille des pores, tortuosité), de la composition du matériau d'électrode et de celle de la phase gazeuse environnante ainsi que de la température. On distingue deux types de processus limitant les transports de masse : le processus de diffusion et celui de conversion. Le premier traduit le gradient de composition dû à l'acheminement des

gaz à travers l'électrode vers les sites réactionnels. Le second traduit côté cathodique, le manque de réactif proche des zones de réaction dû à la conversion de l'eau en hydrogène et en ions O^{2-} . Sous forte densité de courant, ces processus conduisent à une limitation de la cinétique réactionnelle : un courant limite de diffusion est alors observé (i_{lim}).

Ces surtensions viennent s'ajouter au potentiel thermodynamique et augmentent la tension de cellule. La tension aux bornes de la cellule $E_{Cellule}$ pour une densité de courant i s'écrit alors selon l'équation I.9 :

$$E_{Cellule}(i) = E_{nernst}(i=0) - R \times i - \underbrace{\eta_{act}^{cath} - \eta_{act}^{anode} - \eta_{conc}^{cath} - \eta_{conc}^{anode}}_{Cinétique} \quad \text{Eq. I.9}$$

↓ Thermodynamique Ohmique
 ↓ Cinétique

Avec R : Resistance en ($\Omega.cm^2$) et par convention $i < 0$ en EHT

Compte tenu des différentes pertes possibles (Eq. I.9) l'allure générale d'une courbe de polarisation (i - V) peut être représentée par les courbes de la figure I-8. Par comparaison, la courbe de polarisation en mode SOFC ($i > 0$) est également reportée. Aux faibles valeurs de densités de courant, la perte de potentiel est majoritairement due aux surtensions d'activation (domaine 1 figure I-8). Aux densités de courant élevées, elle provient plutôt des irréversibilités liées au transport (diffusion et conversion) (domaine 3 figure I-8). Dans la partie linéaire, le phénomène prépondérant est attribué aux pertes ohmiques à travers la cellule (domaine 2 figure I-8).

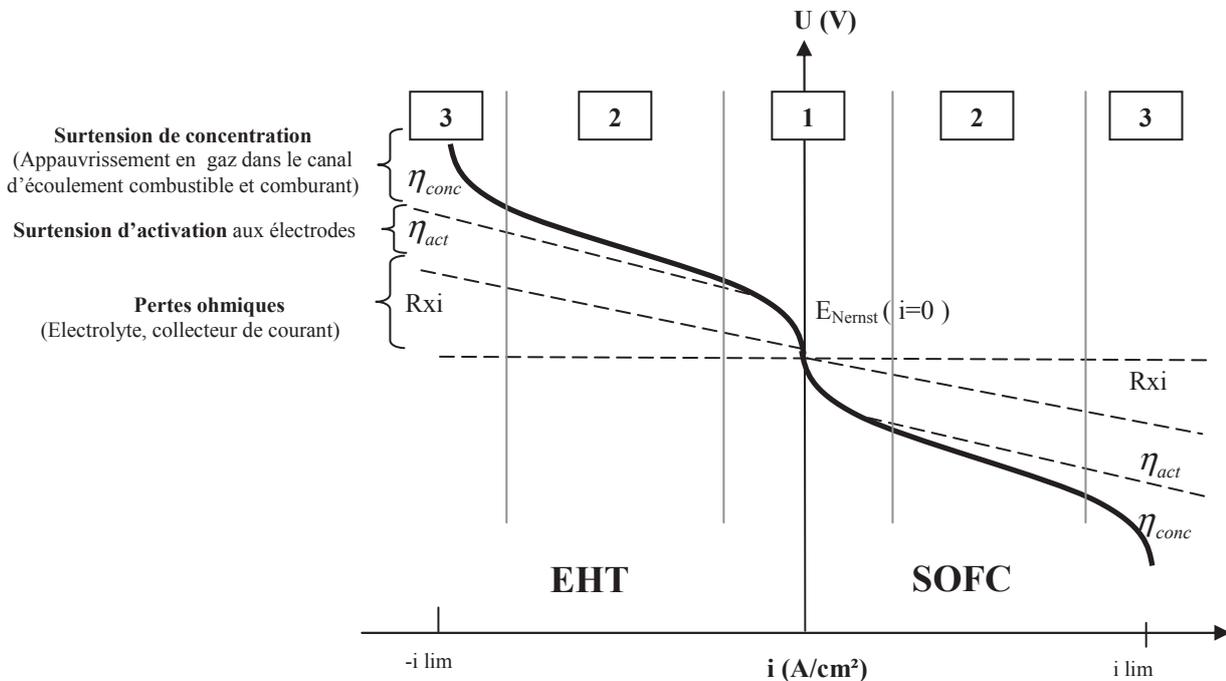


Figure I-8 : Décomposition d'une courbe intensité-potentiel (i - V) en mode EHT et SOFC (convention adoptée : $i < 0$ en EHT et $i > 0$ en SOFC)

En fonctionnement EHT, la dégradation des matériaux et des interfaces au cours du temps conduit irrémédiablement à l'augmentation de ces surtensions. La tension aux bornes de la cellule en mode EHT augmente. Ainsi pour maintenir une même densité de courant (donc un même débit d'hydrogène produit), la puissance à fournir par le générateur extérieur (U_{xi}) sera donc plus élevée. D'où l'importance de l'étude des phénomènes de vieillissement.

3.7 Les différents modes de fonctionnement

Comme nous venons de le voir, suivant le point de fonctionnement (U , i et T) choisi, les phénomènes électrochimiques limitants au niveau de la cellule et les mécanismes de réaction aux électrodes sont différents. Du point de vue thermodynamique, il est préférable de travailler au potentiel thermo-neutre E_{tn} , c'est-à-dire au potentiel auquel la chaleur générée dans la cellule par effet joule compense celle consommée par la réaction endothermique de dissociation de l'eau. Dans ces conditions, le fonctionnement est dit autotherme et ne nécessite pas d'apport d'énergie supplémentaire. Sous pression atmosphérique et à 800°C , ce potentiel équivaut à :

$$E_{tn} = \frac{\Delta H_{reaction}}{nF} = 1,29 \text{ V} \quad \text{Eq.I.10}$$

On peut remarquer que la valeur de E_{th} ne varie que très peu entre 100°C et 1000°C car ΔH est quasi-constant, $\Delta H = 250 \text{ kJ/mol} = 13,6 \text{ MJ/kg}$ d' H_2 (Cf figure I-4).

En dessous de ce potentiel, le fonctionnement de l'électrolyseur nécessite un apport de chaleur qui compense la réaction endothermique d'électrolyse de l'eau. Ce type de fonctionnement est dit endothermique. Si la source de chaleur présente une température supérieure à celle de l'électrolyseur, comme cela peut-être le cas des futurs réacteurs nucléaires à haute température, on parle de fonctionnement allothermique. Enfin, au dessus de ce potentiel, un surplus de chaleur est créé : on parle d'un mode de fonctionnement exothermique.

3.8 Coût de production

L'EHT est un procédé de production d' H_2 attractif du fait de sa réversibilité avec la SOFC, de son rendement élevé et de son faible impact écologique. Cette technologie est encore au stade de la recherche. Toutefois des évaluations de coût de production d' H_2 ont été réalisées. Ainsi, selon une récente analyse économique [O Brien2010] le prix de l'hydrogène issu d'une installation EHT associée à une centrale nucléaire est estimé à $3,23 \text{ \$/kg}$. Une grande partie de

ce prix proviendrait du coût de maintenance des systèmes dû au remplacement périodique des stacks SOEC. Il y a donc un réel intérêt à obtenir des empilements et en particulier des cellules d'électrolyse performantes, fiables, durables et peu coûteuses afin de faire avancer cette technologie. Des évaluations réalisées au CEA sur les nouvelles architectures de stack « bas coût » développées conduisent à un coût de production inférieur à 3 €/kg.

4 Contexte et objectifs de la thèse

4.1 Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont d'identifier les paramètres de fonctionnement influents et de comprendre les différents mécanismes de dégradation intervenant à l'échelle des cellules utilisées pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température. Le but est de trouver le meilleur compromis durabilité-performance, et de déterminer l'influence des paramètres de fonctionnement sur la durabilité des cellules étudiées.

Ce travail se divise en six chapitres. Le premier introduit le contexte et les objectifs de l'étude.

Ensuite, le second chapitre recense et analyse l'ensemble des mécanismes de dégradation observés en EHT. L'influence des paramètres de fonctionnement tels que la densité de courant, les conditions d'alimentation en gaz et la température sur le comportement long terme des cellules est discuté.

Le troisième chapitre décrit les différents moyens d'étude qui ont permis de mener à bien ce travail. Il contient la description détaillée du banc expérimental et de la cellule étudiée. Les outils de caractérisation électrochimique permettant le suivi in-situ des performances de la cellule, et les différents moyens d'analyse post mortem permettant d'évaluer les conséquences de la dégradation sur les matériaux de la cellule sont également présentés: Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS), Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Raman et Fluorescence des Rayons X (XRF).

Le quatrième chapitre est entièrement consacré à la caractérisation électrochimique fine de la cellule étudiée à l'état initial par voltampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Grâce à l'analyse des mesures électrochimiques dans différentes conditions de fonctionnement de la cellule, (telles que la densité de courant, la température, les débits, les pressions partielles des gaz), il est possible de mettre en évidence certains phénomènes caractéristiques du fonctionnement EHT de la cellule. Cette étude permet l'identification et le suivi des signatures fréquentielles des processus électrochimiques caractéristiques de la cellule en fonctionnement EHT. A l'issue de ce chapitre, un circuit électrique équivalent de la CSC4 est mis en place pour faciliter l'étude en durabilité.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude longue durée des cellules en fonctionnement EHT. L'influence de plusieurs paramètres de fonctionnement tels que le taux de conversion de la vapeur d'eau (Steam Conversion ratio : SC) et la densité de courant (i) sur la vitesse de dégradation de la cellule est présentée et discutée. Pour cela des études par paliers de 200 heures à différents taux de conversion et densités de courant ont été réalisées avec un suivi électrochimique afin de séparer et d'identifier l'impact de chaque paramètre sur les processus de vieillissement des cellules. Des caractérisations en conditions stationnaires longue durée (pendant 1000 heures) à différentes intensités ont également été réalisées en association avec des analyses physico-chimiques post-tests. Ces analyses ont pour objectif de faire le lien entre les modifications des propriétés électrochimiques et l'évolution de la microstructure des cellules et /ou de la composition de leurs matériaux.

Enfin, le dernier chapitre est une synthèse et une discussion sur tous les résultats importants évoqués aux chapitres précédents. Ce chapitre ouvre également sur des suppositions de mécanismes pouvant se dérouler au sein d'une cellule en fonctionnement en mode EHT.

Cette étude réalisée à l'échelle de la monocellule sera le point de départ permettant de définir les meilleurs conditions de fonctionnement des stacks et des systèmes industriels, afin d'obtenir le meilleur rendement directement lié aux caractéristiques de performance et de durabilité.

4.2 Projet Fidelhyo

Ce travail de thèse s'intègre dans le cadre d'un projet collaboratif, le projet FIDELHYO (FIabilisation De l'Electrolyse de l'eau à haute température pour la production d'HYdrOgène). Ce projet financé par l'ANR a débuté en Janvier 2010 sous la coordination du CEA. Les partenaires du projet sont : le centre de recherche EIFER, les laboratoires ICMCB et LECIME ainsi que l'entreprise APERAM.

Le projet Fidelhyo, a pour objectifs la compréhension des phénomènes de dégradation intervenant dans un empilement d'Electrolyseur de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT) et l'identification de solutions pour atteindre un compromis économiquement pertinent entre performance et durabilité du stack. Le compromis performance-durabilité visé dans le projet correspond à une dégradation de l'ordre de 1 % /1000h à un niveau de performance de -1 A/cm^2 pour une tension inférieure à 1,5V par cellule à un taux d'utilisation de la vapeur d'eau supérieur à 60% à 800°C.

Chapitre II

Matériaux et dégradation des SOEC

1	CHOIX DES MATERIAUX.....	22
1.1	MATERIAUX DE CELLULE	23
1.1.1	<i>Electrolyte</i>	23
1.1.2	<i>Electrodes</i>	23
1.2	AUTRES COMPOSANTS	25
1.2.1	<i>Interconnecteurs</i>	25
1.2.2	<i>Joint d'étanchéités</i>	26
1.3	CONTRAINTES D'ASSEMBLAGE DU MULTI-COUCHE CERAMIQUES CONSTITUANT LA CELLULE	26
1.4	SELECTION DE LA CELLULE	27
2	MECANISMES DE DEGRADATION.....	27
2.1	DEGRADATIONS OBSERVEES DU COTE DE L'ELECTRODE A OXYGENE ET DE L'INTERFACE ELECTRODE O ₂ / ELECTROLYTE	30
2.1.1	<i>Fissuration et délaminage de l'électrode à oxygène</i>	30
2.1.2	<i>Réactivité, interdiffusion, diffusion et ségrégation des cations</i>	32
2.1.3	<i>Cristallisation du LSFC</i>	34
2.1.4	<i>Empoisonnement au chrome</i>	34
2.2	DEGRADATION DE L'ELECTROLYTE	36
2.2.1	<i>Dégradation liée au changement de structure cristalline</i>	36
2.2.2	<i>Dégradation liée à la dégradation des joints de grains de l'électrolyte</i>	37
2.2.3	<i>Dégradation par réduction de l'électrolyte</i>	39
2.3	DEGRADATIONS OBSERVEES DU COTE DE L'ELECTRODE H ₂ ET DE L'INTERFACE ELECTRODE H ₂ - ELECTROLYTE	40
2.3.1	<i>Coalescence des grains de Ni</i>	41
2.3.2	<i>Dégradations liées aux impuretés</i>	42
2.3.3	<i>Interdiffusion des cations entre l'électrode H₂ et le support métallique</i>	44
2.4	INFLUENCE DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT SUR LA DEGRADATION	45
2.4.1	<i>Influence du fonctionnement en conditions cycliques</i>	47
2.4.2	<i>Influence de la température, de la densité de courant et des conditions gaz sur le vieillissement</i>	47
2.5	INFLUENCE D'UN FONCTIONNEMENT EN ENVIRONNEMENT EMPILEMENT SUR LA DURABILITE.....	51

Le fonctionnement de cellules EHT à haute température présente l'avantage d'augmenter les rendements par rapport aux électrolyseurs de l'eau à basse température. L'inconvénient majeur de l'utilisation de telles conditions opératoires est l'accélération des processus de dégradation des matériaux et des interfaces. Afin d'en limiter les dommages, il est important de connaître l'origine, les mécanismes et les conséquences de cette dégradation. En complément aux premières études de durabilité, peu nombreuses, menées sur des cellules EHT, les travaux menés depuis de nombreuses années en SOFC pourront servir de point de départ à l'interprétation des phénomènes de dégradation observés en mode EHT. Les conditions de fonctionnement ne sont bien évidemment pas les mêmes, mais certains phénomènes présentent des similitudes.

Dans une première partie, les critères de choix des matériaux constituant les cellules SOFC comme EHT seront développés. Les matériaux de cellules sont rigoureusement choisis pour leurs performances électrochimiques mais aussi leurs compatibilités chimiques et thermo-mécaniques entre eux ainsi que leur stabilité lors du fonctionnement des systèmes. Évidemment le coût des matériaux est également un critère de sélection.

Les différents mécanismes de dégradation liés au fonctionnement en EHT seront ensuite répertoriés. Les phénomènes seront classés par localisation au sein de la cellule avec toujours une analogie avec les mécanismes se déroulant dans les SOFC.

Enfin, l'impact des conditions de fonctionnement sur la vitesse de dégradation sera développé. Notamment l'influence de paramètres expérimentaux tels que la densité de courant, le potentiel, la température et les conditions d'alimentation en gaz sera discutée.

Ce chapitre traitera principalement des mécanismes de dégradation au sein de la cellule et évoquera également brièvement le fonctionnement en SRU (Single Repeat Unit) et stack, c'est-à-dire avec la présence d'interconnecteurs, de revêtements de protection, de couches de contact et de joints d'étanchéité.

1 Choix des matériaux

Le principal frein au développement des cellules EHT est leur taux de dégradation, encore trop élevé pour être compatible avec les durées de vie visées. Cette dégradation provient essentiellement de la température de travail et des matériaux utilisés. Pour le bon fonctionnement de la cellule, on comprend alors que le choix des matériaux est un paramètre primordial. Ils doivent répondre à des propriétés physico-chimiques bien particulières : présenter de bonnes performances électrochimiques à long terme dans les conditions de fonctionnement, être bon marché, faciles et peu coûteux à assembler, être compatibles entre eux et si possible être recyclables et non polluants. L'ensemble de ces critères diminue le choix des matériaux envisageables.

1.1 Matériaux de cellule

1.1.1 Electrolyte

En ce qui concerne l'électrolyte, sa fonction consiste à assurer la diffusion des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode. Il doit être un bon conducteur ionique à haute température ($\sigma > 10^{-2}$ S/cm) et un isolant électronique [Ni2008]. Il joue également le rôle de barrière d'étanchéité entre les deux chambres anodique et cathodique tout en étant le plus mince possible pour limiter les chutes ohmiques. Suivant les conditions de fonctionnement, il peut être soumis à une large gamme de P_{O_2} . Sur toute cette gamme, que ce soit en milieu réducteur comme oxydant, il doit être stable chimiquement et mécaniquement à haute température.

Les meilleurs matériaux répondant à ces critères entre 700 et 1000°C sont les oxydes solides tels que la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Ytria Stabilized Zirconia : YSZ) avec des taux de substitution à l'oxyde d'yttrium allant de 3 à 12 % molaire. Leur conductivité est de l'ordre de 0,03 à 0,1 S/cm respectivement entre 700 et 1000°C [Yamamoto2000]. Classiquement de la zircone stabilisée à 8% mol. d'oxyde d'yttrium (8YSZ) est considérée, pour les cellules à électrode support où l'électrolyte est mince (quelques μm seulement).

1.1.2 Electrodes

Le premier critère de sélection d'un matériau d'électrode est de posséder une conductivité électronique élevée. Une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de la demi-réaction associée est également souhaitée ainsi qu'une surface électro-active la plus grande possible. Pour avoir lieu, les réactions d'électrode nécessitent la présence simultanée en une même zone de la phase gazeuse, d'un milieu conducteur électronique (e^-) et d'un conducteur ionique (O^{2-}). Cette zone est appelée zone de contacts triples ou TPB (Triple Phase Boundary).

Dans le cas d'une électrode conductrice purement électronique, ces zones de contacts sont limitées et schématisées selon la figure II-1 (a). Dans le cas d'une électrode à conduction mixte (MIEC : Mixed Ionic Electronic Conductor) c'est-à-dire lorsque l'électrode est à la fois conductrice électronique et ionique, la réaction est délocalisée sur toute la surface de l'électrode : le nombre de contacts triples est accru et la surface active augmente comme le schématise la figure II-1 (b).

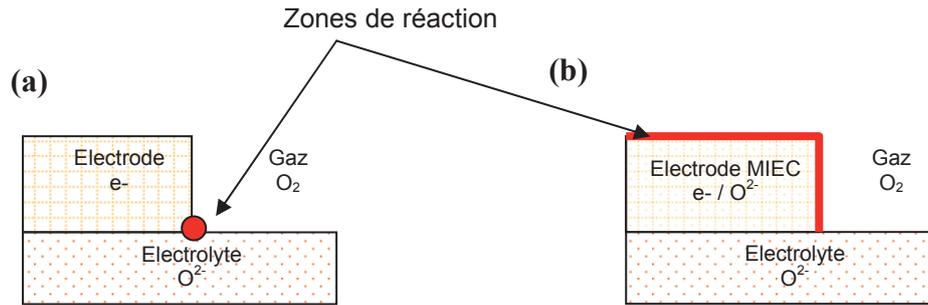


Figure II-1 : Représentation schématique des zones de contacts triples (a) dans le cas d'une électrode à O₂ conductrice purement électronique et (b) d'une électrode conductrice mixte MIEC

1.1.2.1 Electrode à hydrogène

En mode EHT, la réaction se produisant à la cathode est celle de la réduction de la vapeur d'eau (Eq I.4) qui génère du dihydrogène gazeux et des ions O²⁻. Ainsi la cathode est appelée électrode à H₂.

Les performances de l'électrode à hydrogène vont donc dépendre de la percolation des trois sous-réseaux : gaz, ions et électrons. La porosité doit être suffisamment élevée (entre 20 et 40%) pour faciliter le transport des gaz (H₂O et H₂). Sa microstructure doit être la plus fine possible afin d'augmenter la zone active. Elle doit également être stable en milieu réducteur et avoir une forte activité électro-catalytique. Le cermet Ni-YSZ est le composite qui répond le mieux à ce cahier des charges : le nickel est peu cher et présente une activité catalytique pour la réduction de l'eau très élevée. Il est mélangé à de la zircone yttrée : ce composite Ni-YSZ présente ainsi de bonnes propriétés de transport ionique via YSZ et électronique via Ni. Suivant la composition du mélange et sa microstructure, il peut atteindre une conductivité électronique de 650 à 1200 Ω⁻¹.cm⁻¹ à 800°C [Aruna1998; Simwonis2000]. Enfin, il permet d'avoir un coefficient d'expansion thermique (CET) compatible avec celui de l'électrolyte standard YSZ.

1.1.2.2 Electrode à oxygène

L'électrode à oxygène, siège de l'oxydation des ions O²⁻ en O₂, et donc anode, doit présenter une microstructure optimisée afin d'évacuer l'oxygène produit, être stable chimiquement à haute température en milieu oxydant et présenter une conductivité électronique pure ou mixte élevée (>100 S/cm). Elle doit également être compatible chimiquement avec l'électrolyte. Son activité catalytique doit être suffisante afin de faciliter la réaction d'oxydation des ions O²⁻ en O₂. L'épaisseur de la couche doit être plutôt fine pour éviter les problèmes de transfert de masse et suffisamment poreuse pour avoir une zone active (TPB) importante et une distribution des lignes de courant convenable.

Les oxydes de type pérovskite telles que la manganite de lanthane substituée au strontium $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3\pm\delta}$ notée LSM, sont largement utilisées comme électrode à oxygène [Kong2009]. Le manganèse peut aussi être substitué par des métaux de transition tels que le fer ou le cobalt afin d'améliorer la conductivité ionique. Parmi les plus performants, on trouve la cobaltite de lanthane-strontium $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) [Uchida2004, Osada2006, Sharma2010], la ferrite de lanthane-strontium $(\text{La,Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) [Wang2006], la ferro-cobaltite de lanthane-strontium $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [Laguna-Bercero2010, Tietz2006] et plus récemment la ferro-cobaltite de baryum dopée au strontium $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [Kim2011]. D'autres études se sont penchées sur les matériaux de structure Ruddlesden-Popper tels que les nickelates de type $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [Chauveau2010]. Ces matériaux présentent une très grande activité catalytique et une bonne conductivité ionique du fait de leur sur-stœchiométrie en oxygène. Ces travaux prometteurs sont d'ailleurs élargis à l'ensemble des nickelates de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Pr}$) [Ogier2012].

Généralement, une couche barrière à base de cérium souvent dopée à l'oxyde de gadolinium (GDC) ou d'yttrium (YDC) est intercalée entre l'électrode à oxygène et l'électrolyte afin d'éviter la réactivité avec l'électrolyte usuel YSZ et la formation néfaste de phases isolantes telles que $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 [Adjianto2011, Wincewicz2005, Mai2006, Yokokawa2008].

Notons que les matériaux d'électrolyte et d'électrodes cités ci-dessus sont des matériaux identiques à ceux de la SOFC, sans optimisation particulière pour un fonctionnement en mode EHT.

1.2 Autres composants

1.2.1 Interconnecteurs

Les interconnecteurs sont des conducteurs électroniques assurant la connexion électrique entre deux cellules adjacentes dans un stack et jouant à la fois le rôle de distributeurs de gaz et de séparateurs des compartiments anodique et cathodique. Ils sont exposés à des atmosphères oxydante et réductrice à haute température plus sévères en EHT qu'en SOFC. Les matériaux d'interconnecteurs doivent posséder une conductivité électronique suffisante, résister à l'oxydation, avoir une bonne tenue mécanique, et être compatibles chimiquement avec les autres composants [Sakai2006]. Dans de telles conditions, le choix des matériaux est restreint. Les interconnecteurs les plus utilisés sont des aciers inoxydables avec de fortes teneurs en chrome : les alliages chromino-formeurs. Le matériau de référence est l'alliage Crofer® 22 APU, commercialisé par ThyssenKrupp VDM. Il développe une couche d'oxydation duplexe, avec une couche interne constituée majoritairement de chromine (Cr_2O_3) qui est à la fois protectrice et un bon conducteur électronique (10^{-3} - 10^{-2} S/cm à 800°C), et une couche externe d'oxyde mixte de chrome et de manganèse de type $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ également bon conducteur électronique.

Les interconnecteurs peuvent, voire doivent être recouverts d'un revêtement protecteur, comme par exemple la spinelle $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$, visant à diminuer les cinétiques d'oxydation et d'évaporation du chrome, préjudiciable pour la durabilité des électrodes à O_2 , celles-ci étant sensibles à l'empoisonnement au chrome.

Dans les empilements, il est possible d'insérer, entre la couche de protection et l'électrode, une couche de contact. Par exemple, l'utilisation de couches de contact de type $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ (LSF), $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSM), $(\text{La,Sr})(\text{Co,Mn})\text{O}_3$ (LSCM) a déjà été décrite dans le passé [Yang2006] et permet de diminuer la résistance de contact entre l'interconnecteur et l'électrode.

1.2.2 Joints d'étanchéités

Dans les empilements EHT, l'étanchéité est primordiale afin de récupérer l'hydrogène produit pour obtenir le meilleur rendement possible. Les joints d'étanchéité doivent être isolants électriques, satisfaire à des propriétés de stabilité et de compatibilité chimique, thermique, et aussi mécanique à haute température, et sous atmosphère corrosive (oxydante ou réductrice). Afin de limiter les contraintes thermiques, le Coefficient d'Expansion Thermique (CET) doit être proche de celui des autres constituants. La réactivité avec les constituants de la cellule et des interconnecteurs doit être faible. Enfin, le joint doit assurer l'étanchéité de la cellule sans lui imposer de contraintes mécaniques même après plusieurs cyclages thermiques.

Les joints les plus utilisés dans les SOFC/SOEC sont les joints verre et vitrocéramique (les silicates d'alcalino-terreux et les verres borosilicatés). Ces verres ont l'avantage d'être faciles à mettre en forme et peu chers. Leur large variété de composition permet de moduler leurs CET, leurs températures de transition vitreuse et de s'adapter à la température de fonctionnement de l'électrolyseur [Nonnet2012].

Les joints compressifs à base de mica ou métalliques sont également utilisés. Ils s'adaptent à tous les CET, mais nécessitent un effort de compression constant et uniforme, ce qui peut apporter des contraintes sur le design de l'empilement EHT. Pour les joints métalliques, conducteurs électroniques, il convient également de gérer l'isolation électrique pour une conception de stack adaptée [Reytier2011].

1.3 Contraintes d'assemblage du multi-couches céramiques constituant la cellule

En plus de ces critères de fonctionnalité, il faut également tenir compte des contraintes liées à l'assemblage des matériaux de cellule. Les cellules sont des oxydes céramiques fragiles soumises à des chargements thermomécaniques lors de leur mise en forme et lors du fonctionnement.

Il est évident que l'adhérence des couches entre elles doit être optimisée. De plus, pour une bonne tenue au cours du temps, les matériaux doivent aussi être compatibles thermo-

mécaniquement et chimiquement : une différence trop élevée de CET entre deux matériaux engendre des contraintes thermomécaniques pouvant aller jusqu'à la fissuration ou le délaminage du matériau [Park2010]. Les compositions des matériaux de cellule sont donc ajustées pour avoir des coefficients d'expansion thermique les plus proches possible les uns des autres.

Suivant l'architecture de la cellule, des contraintes résiduelles peuvent apparaître lors de la mise en forme des cellules. Pour une cellule à électrode support par exemple, l'électrode à hydrogène et l'électrolyte sont co-frittés aux alentours de 1350°C. Lors du refroidissement, la couche la plus épaisse impose ses déformations à la plus fine : l'électrolyte se retrouve donc sous contrainte de compression [Laurencin2008]. Les cellules sont donc dès l'assemblage soumises à des contraintes thermomécaniques. L'ordre et le nombre d'étapes d'assemblage a ainsi de l'importance sur l'état de contraintes final des couches et également sur le coût.

De plus, toutes les impuretés sont potentiellement sources de pollution et de dégradation. Afin d'en limiter les conséquences, la pureté des poudres composant la cellule ainsi que la propreté des équipements et des locaux nécessaires à la fabrication des cellules ne sont pas à négliger.

1.4 Sélection de la cellule

Pour les besoins de l'étude, il était nécessaire de sélectionner une cellule performante et robuste d'un point de vue élaboration, pour minimiser les risques de variabilité entre cellules susceptibles de masquer les effets de dégradation étudiés. Il a donc été décidé de sélectionner une cellule commerciale. Aucune cellule EHT n'étant disponible, le choix s'est porté sur une cellule SOFC, composée de matériaux de référence dans le domaine des SOFC, aux interfaces optimisées et présentant initialement de bonnes performances électrochimiques. Nous avons choisi pour cette étude la cellule à électrode support fabriquée par H.C. Starck et commercialisée sous le nom de ASC4. Elle sera ici appelée CSC4 pour l'EHT (Cellule à Cathode Support). La structure et la composition de ses matériaux constitutifs sont décrits plus précisément au chapitre III : LSFC/YDC/8YSZ/Ni-YSZ.

2 Mécanismes de dégradation

En fonctionnement, tout endommagement des matériaux d'électrode et de leurs interfaces conduit inévitablement à une dégradation des performances électrochimiques. Cette dégradation des performances se caractérise par l'augmentation des surtensions et par conséquent l'augmentation de la tension d'alimentation de l'électrolyseur au cours du temps. Dans les cas extrêmes, cette dégradation peut aller jusqu'à l'arrêt total du fonctionnement du système.

Afin de limiter ces détériorations non désirées et augmenter la durée de vie des cellules EHT, il est crucial de comprendre les mécanismes impliqués.

Jusqu'à maintenant, peu de résultats sur la durabilité de cellules d'électrolyse sont reportés dans la littérature et la difficulté de compréhension des processus mis en jeu dans la dégradation réside en particulier dans le fait que les conditions expérimentales ne sont pas standardisées. Dans les années 1980, Dönitz a été un des précurseurs à faire fonctionner 1000 heures, une cellule en configuration tubulaire à base d'électrolyte YSZ à $i=-0,3 \text{ A/cm}^2$ à 995°C [Dönitz1988]. A cette époque, aucune dégradation notable des performances de cellule n'a pas été observé, la tension est restée constante à 1,07V. Depuis, de plus en plus d'études ont été entreprises partout dans le monde mais sur des architectures planaires plus prometteuses en terme de densité de courant. Le tableau II-1 présente une liste non exhaustive de quelques études de durabilité menées en fonctionnement EHT. Le choix s'est en effet porté sur les plus faibles taux de dégradation avec des matériaux et des conditions de fonctionnement proches de celles choisies pour ce travail.

Année	Cellule	Température	Point de fonctionnement	Taux de conversion SC	Taux de dégradation	Temps <i>h</i>	Références
		$^\circ\text{C}$	<i>i en A/cm² ou U en mV</i>	%	% / 1000h		
1988	Cell. tubulaire	995	-0,3 A/cm ²		~0	1000	Dönitz 1988
2007	Cell. CSC	850	-0,5 A/cm ²	28	2	1316	Hauch 2007
2009	Cell. CSC	850	-0,5 A/cm ²	70	5	800	Ouweltjes2009
2009	Stack 10 ESC	800	1290 mV/cell.		8,15	2500	O Brien2009
2009	Cell. MSC	800	-0,3 A/cm ²		3,2	2000	Schiller2009
2011	Cell. CSC	750	-0,5 A/cm ²		1,7	1000	Boston2011
2012	Cell. CSC	780	-1 A/cm ²	36	3,8	9000	Schefold 2012
2012	CSC (SRU)	700	-0,5 A/cm ²	32	1,8	700	Chatroux2012
2012	Stack 6 CSC	650	-0,26 A/cm ²	50	0,4 à 5,1	1160	Diethelm2012

ESC : Electrolyte Supported Cell

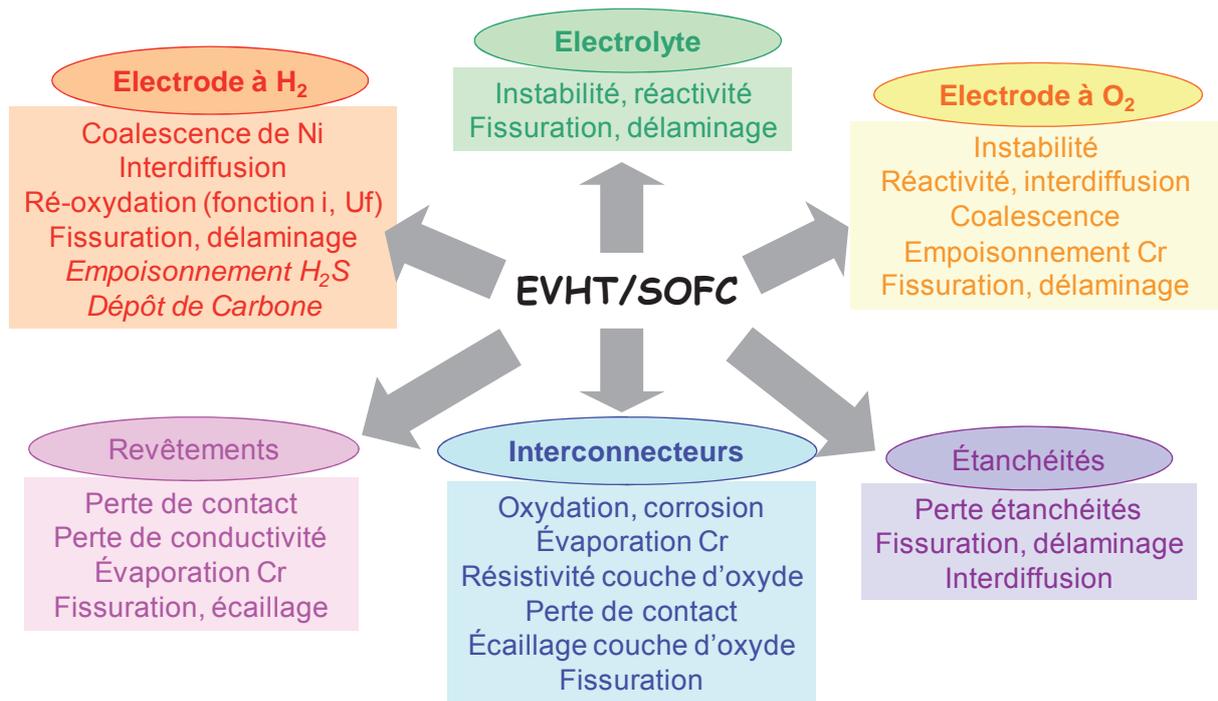
CSC : Cathode Supported Cell

MSC : Metal supported Cell

Tableau II-1 : Etudes longue durée en EHT réalisées par différentes équipes de chercheurs

En mode EHT, les taux de dégradations sont de l'ordre de 1 à quelques % /1000h. Il est à noter que les taux de dégradations sont plus bas en SOFC qu'en EHT. Par exemple les dernières cellules développées par l'institut de recherche de Jülich se dégradent de 0,15% /1000h à 700°C à $i=0,5 \text{ A/cm}^2$ en SOFC [Blum2012].

Les causes de dégradation de la cellule peuvent être diverses et variées. Elles sont résumées suivant leurs origines à la figure II-2 [Lefebvre-Joud2009].



En italique, ce qui est spécifique SOFC

Figure II-2 : Diverses origines de la dégradation de la cellule en EHT et SOFC [Lefebvre-Joud2009]

Les phénomènes de dégradation proviennent de la cellule elle-même à cause des réactivités et instabilités des matériaux la constituant, mais également à cause des éléments extérieurs permettant son fonctionnement comme les interconnecteurs et leurs revêtements ainsi que les joints d'étanchéité. Suivant les conditions de fonctionnement et les matériaux utilisés, les sources et conséquences de la dégradation sont différentes. Globalement, ces phénomènes de dégradation en SOFC et EHT sont attribuables à :

- des changements de microstructure : effet de coalescence, évolution de la distribution de tailles de pores ou modification des joints de grains...
- de la déstabilisation de phases, avec ségrégation et appauvrissement d'éléments, formation de composés isolants...
- des effets mécaniques générant des défauts : délaminage, microfissures
- de l'empoisonnement par des impuretés et des problèmes de diffusion

Afin d'analyser et de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de cette dégradation, ces derniers sont détaillés et classés par localisation au sein de la cellule et comparés à ceux identifiés en SOFC.

2.1 Dégradations observées du côté de l'électrode à oxygène et de l'interface électrode O₂ / électrolyte

Les principales dégradations observées sur l'électrode à oxygène en mode SOFC comme en EHT sont liées au délaminage entre électrode et électrolyte, à la ségrégation des cations en surface et proche de l'interface avec l'électrolyte, et à l'interdiffusion des cations entre l'électrode et l'électrolyte [Sharma2010]. Il est possible d'observer aussi localement la cristallisation de l'électrode à oxygène [Tietz2013]. Dans le cas d'un fonctionnement en stack en mode SOFC ou EHT, la dégradation de l'électrode à oxygène est fortement marquée par l'empoisonnement au chrome [Hilpert1996, Mawdsley2009, Sharma2010].

2.1.1 Fissuration et délaminage de l'électrode à oxygène

La dégradation du fonctionnement de l'électrolyseur peut être reliée à l'apparition de zones décollées entre l'électrode et l'électrolyte et à des fissures dans l'électrode à oxygène, comme observé figure II-3 par Mawdsley *et al.* Après 1000 heures de fonctionnement en mode EHT à 830°C sur des cellules à électrolyte support LSM/ScSZ/Ni-YSZ intégrées dans un empilement de 25 cellules [Mawdsley2009]. La diminution de la surface d'interface électrode/électrolyte entraîne alors une augmentation de la densité de courant locale et ainsi une augmentation de la surtension d'électrode. Dans le cas des travaux de Mawdsley *et al.*, la zone de délaminage se situe dans la zone correspondant à l'entrée d'eau et ayant travaillé à de fortes densités de courant : c'est-à-dire l'endroit où le taux d'oxygène produit est le plus élevé.

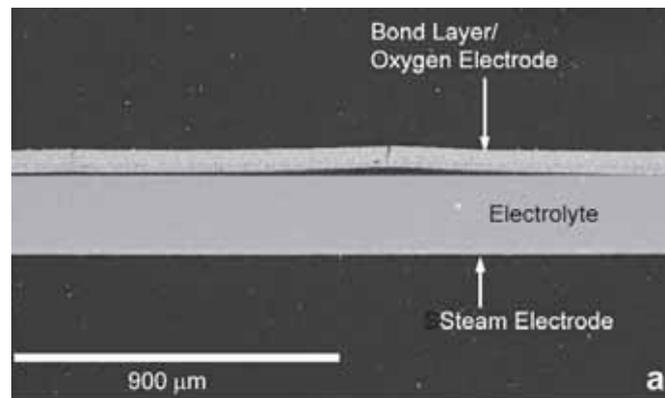


Figure II-3 : Délaminage de l'électrode à oxygène observé après 1000h de fonctionnement en mode EHT à tension constante à 830°C sous 54% vol. H₂O, 37% vol. N₂ et 9% vol. H₂ sur des cellules à électrolyte support LSM/ScSZ/Ni-YSZ utilisées dans un stack 25 cellules [Mawdsley2009]

L'interface électrode à oxygène/électrolyte constitue de ce point de vue une zone particulièrement vulnérable lors des dégagements de gaz importants en mode SOEC. Virkar *et al.*, montre d'ailleurs que sous forte densité de courant, quand il y a une forte production d'O²⁻, le fonctionnement en mode EHT est plus sujet au délaminage qu'un fonctionnement en mode SOFC [Virkar2010].

Malgré tout, dans la littérature, il y a des études montrant du délaminage en mode SOFC [Hagen2006, Virkar2007, Park2010]. La zone d'amorçage de la rupture n'est pas clairement identifiée et le scénario du délaminage reste encore à être précisé. Mais dans certains cas particuliers, il peut être associé à un phénomène mécanique dû à une différence trop importante de TEC entre les matériaux d'électrolyte et d'électrode, à savoir entre $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$, ($12.10^{-6} K^{-1}$) et $Pr_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ ($19,4.10^{-6} K^{-1}$) dans l'étude de Park *et al.* [Park2010].

Dans la littérature, différents scénarios en EHT peuvent expliquer le décollement de l'électrode O_2 . Chen *et al.* le relie à la décomposition partielle du matériau d'anode $(La,Sr)MnO_{3\pm\delta}$ [Chen2011, Chen2012], Rashkeev *et al.* à la diffusion cationique à l'interface anode/électrolyte [Rashkeev2012], Knibbe *et al.* à la formation de porosités aux joints de grains de l'électrolyte [Knibbe2010] ou Laguna-Bercero *et al.* à la réduction d'YSZ sous fortes densités de courant [Laguna-Bercero2011a]. Ces scénarios sont décrits respectivement dans la suite de ce paragraphe et dans la partie 2.2.

En mode EHT, Chen *et al.* accusent la décomposition de l'électrode à oxygène $(La_xSr_{1-x})MnO_{3\pm\delta}$ (LSM) d'être à l'origine du délaminage observé entre l'électrode à oxygène et l'électrolyte YSZ après 48h de fonctionnement à $800^\circ C$ sous $-0,5 A/cm^2$. En fonctionnement EHT, l'excès d'ions O^{2-} créés s'accumule à l'interface électrode/électrolyte (figure II-4a). Les ions O^{2-} peuvent alors migrer et s'incorporer dans la matrice du LSM, créant des contraintes et des microfissures dans l'électrode à oxygène proche de l'interface avec l'électrolyte (figure II-4b-c). Dans cette zone l'électrode à oxygène se décomposerait alors en nanoparticules dont la nature n'est pas précisée (figure II-4d). Ce phénomène se propagerait ensuite à travers l'électrode (figure II-4e) jusqu'à la décomposition et le délaminage de cette dernière (figure II-4f) [Chen2011, Chen2012].

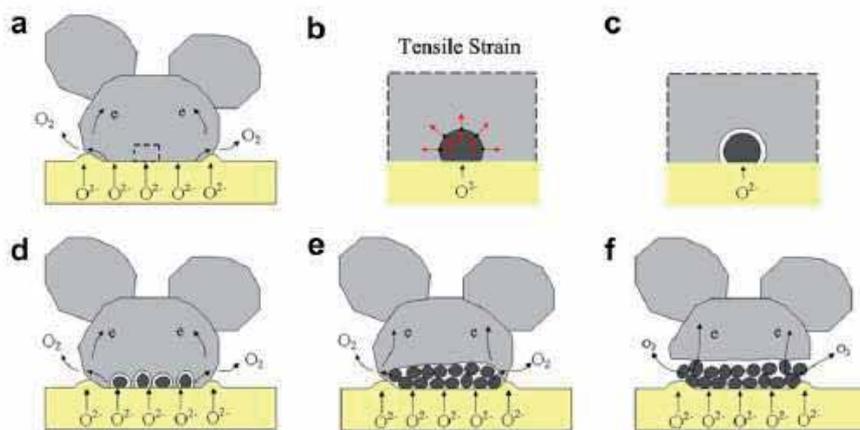


Figure II-4 : Illustration du changement microstructural de l'interface électrolyte/électrode à oxygène (LSM) jusqu'au délaminage [Chen2011]

De façon générale, quand l'électrode se décolle de l'électrolyte, le courant se concentre sur une zone de travail plus petite. Ce phénomène est détectable par mesure d'impédance électrochimique puisqu'il conduit à une augmentation simultanée des résistances de polarisation et série proportionnellement à l'aire de la surface décollée [Gazzarri2007, Gazzarri2007a, Chen2011].

Les mécanismes de dégradation par délaminage sont des phénomènes irréversibles. Leurs mécanismes et leurs origines ne sont pas encore très clairement déterminés.

2.1.2 Réactivité, interdiffusion, diffusion et ségrégation des cations

Le fait de soumettre des oxydes, initialement de composition homogène, à un gradient de potentiel chimique, électrique, thermique ou de pression, engendre des processus de transport des éléments mobiles au sein de ces matériaux. Le gradient appliqué agit comme une force motrice et est à l'origine des flux ioniques. Avec les différences de diffusivité et de charges effectives des ions, les matériaux initialement homogènes deviennent chimiquement inhomogènes, on parle alors de démixtion cinétique. De nouvelles phases peuvent aussi apparaître par décomposition de la phase initiale, c'est la décomposition cinétique. On parle aussi d'instabilité morphologique lorsque la morphologie initiale du matériau évolue dans le temps. Lorsque le gradient appliqué s'arrête, les flux de charges disparaissent et la composition chimique se stabilise et s'homogénéise.

Pendant un fonctionnement en mode SOFC ou EHT, la cellule est exposée à ces phénomènes d'électro-transport. Suivant les matériaux utilisés et la mobilité des cations ces phénomènes sont plus ou moins prononcés dans un sens ou dans l'autre [J-O. Hong1998, Martin2000].

Les phénomènes de diffusion et d'interdiffusion des éléments tels que Mn, La, Sr, Co et Fe entre l'électrode à oxygène et l'électrolyte a été source de nombreuses études en SOFC [Petitjean2003, Uhlenbruck2009, Grosjean2006]. Cette migration des éléments peut conduire à la formation de phases isolantes de zirconate de lanthane $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) et de zirconate de strontium SrZrO_3 (SZ) à l'interface électrode-électrolyte [Jiang1999, Grosjean2006, Uhlenbruck2009, Adijanto2011]. Suivant la composition des électrodes à oxygène et de l'électrolyte, et les conditions d'élaboration et de fonctionnement, la formation de l'une et/ou l'autre des phases est favorisée. Leurs faibles conductivités électronique et ionique, ainsi que leurs faibles activités catalytiques diminuent considérablement les performances de la cellule. De plus les incompatibilités mécaniques et cristallographiques altèrent l'adhérence entre les couches. La formation de ces phases s'observe en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) par l'augmentation de la résistance série (R_s), mais aussi de la résistance de polarisation (R_p), car la surface active de la cellule est réduite.

L'ajout d'une couche barrière en cérine suffisamment épaisse entre l'électrode à oxygène et l'électrolyte permet d'éviter ce problème d'interdiffusion [Mogensen2000, Adijanto2011]. Ainsi en mode EHT, peu d'études montrent cette réactivité car le problème a été majoritairement résolu auparavant pour les applications SOFC.

Selon l'étude de Wang et al, la vitesse de diffusion des cations dans l'électrode à oxygène $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ est dépendante du type de cation et dans l'ordre $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Sr} > \text{La}$. Après 5512 heures de fonctionnement comme membrane à oxygène, des oxydes riches en Co et Fe et appauvris en La sont détectés par EDS près de la surface de l'électrode à oxygène côté air, et des oxydes riches en Sr se forment dans l'électrode à oxygène côté azote [Wang 2011, Schlehuber2010]. Dans les conditions gaz EHT, le phénomène est moins identifié. Les calculs thermodynamiques de Rashkeev *et al.* [Rashkeev2012] montrent que l'interdiffusion des éléments de l'électrode à oxygène (La et Sr) avec le Zr de l'électrolyte YSZ pourrait limiter les processus de transport à l'interface électrode/électrolyte. De plus, cette limitation formerait des surpressions à l'interface susceptibles d'accélérer le délaminage de l'électrode à oxygène.

Simner *et al.* [Simner2006] ont mis en avant le phénomène de ségrégation des cations sur des électrodes à oxygène de type LSCF en fonctionnement SOFC. Révélé par analyses XPS, un enrichissement en strontium est observé aux deux interfaces de l'électrode à oxygène. En 500h de fonctionnement à 750°C à 0,7V, le ratio $\text{Sr}/(\text{La}+\text{Sr})$ est passé de 0,4 à 0,9 à l'interface électrode/air et est supérieur à 0,9 à l'interface électrode/électrolyte. Un mécanisme possible serait la démixtion du Sr engendrée par un gradient de P_{O_2} . Cet enrichissement en Sr peut être problématique en particulier à cause de la formation de la phase résistive néfaste SrO de faible conductivité (10^{-4} S/cm à 750°C) [Copeland1968] ou d'une fine couche contenant Sr, Zr et O (probablement $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) comme représenté figure II-5.



Figure II-5 : Micrographie de l'interface LSCF/YSZ montrant la formation d'une couche composée de Sr, Zr et O malgré la présence d'une couche barrière SDC de 2µm [Simner2006]

En SIE, ces processus de ségrégation se caractérisent par une augmentation importante de la résistance de polarisation (mécanismes de fréquences caractéristiques comprises entre 10 et 100 Hz) et une légère augmentation de la résistance série R_s [Simner2006].

En SOFC, une densification de l'électrode à oxygène près de l'interface avec l'électrolyte a même été observée sous fort courant [Liu2012]. Selon ces auteurs, l'enrichissement en Mn sous fort courant de l'interface électrolyte (8YSZ) / électrode (LSM-YSZ) par électrotransport accélérerait le processus de coalescence de l'électrode à oxygène. En mode EHT, ce phénomène n'est pour l'instant pas répertorié.

Quoi qu'il en soit, en EHT comme en SOFC, des phénomènes d'interdiffusion, de diffusion et de ségrégation des cations, s'ils restent mineurs, n'engendrent pas de changements microstructuraux sévères. A long terme, si le flux de cations devient important, les propriétés électrochimiques et la stabilité de la cellule peuvent être compromises.

2.1.3 Cristallisation du LSFC

Une modification de l'état de surface de l'électrode à oxygène a été observée après un fonctionnement en mode EHT de 9000h à $i=-1$ A/cm² [Tietz2013]. Initialement, les particules de LSFC sont plutôt de formes arrondies et de tailles nanométriques alors qu'après un fonctionnement prolongé en mode EHT il existe proche de l'interface avec l'électrolyte des phases cristallisées présentant des faciès plans (figure II-6). D'après ces auteurs, le gradient de PO₂ serait à l'origine de ce changement. Cette cristallisation locale associée aussi à des modifications de composition de l'électrode à oxygène pourrait être à l'origine de la diminution de la conductivité électronique et de l'activité catalytique de l'électrode. La résistance de polarisation se trouve impactée.

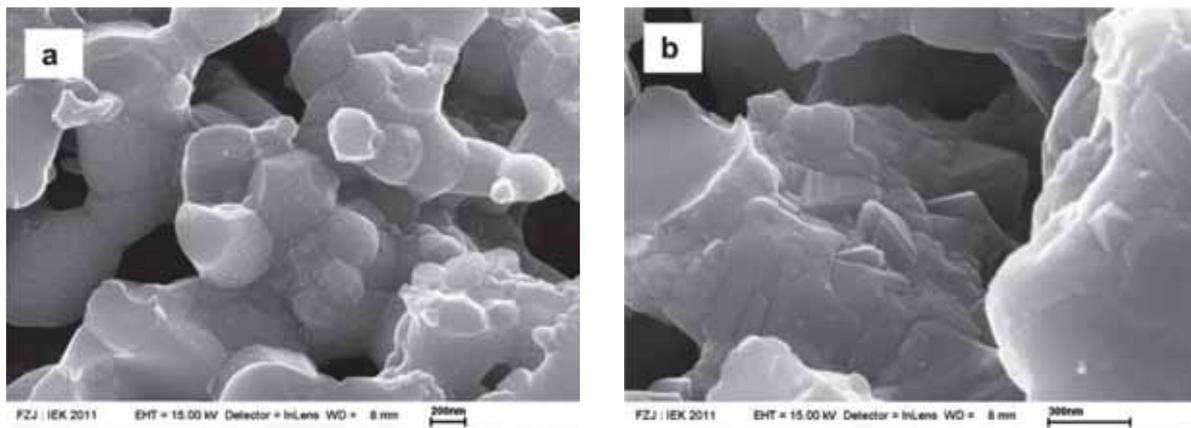


Figure II- 6 : Micrographies MEB du LSFC a) à l'état initial et b) après 9000h de fonctionnement en EHT à $i=-1$ A/cm² (SC=36%) à 778°C sous 90 NL.h⁻¹ d'air synthétique côté anodique et 6 NL.h⁻¹ d'H₂- 7,08 NL.h⁻¹ de N₂- 42 NL.h⁻¹ d'H₂O côté cathodique [Tietz2013]

2.1.4 Empoisonnement au chrome

Dans un empilement SOFC comme EHT, les interconnecteurs métalliques sont très souvent responsables de la pollution de l'électrode à oxygène par le chrome [Mawdsley2009, Sharma2010]. Cependant, le mécanisme de dégradation n'est toujours pas clairement établi. Hilpert *et al.* proposent celui présenté sur la figure II-7. Des gaz riches en chrome tels que CrO₃ (en atmosphère sèche) ou CrO₂(OH)₂ (en atmosphère humide) sont formés suivant la réaction entre l'oxyde de chrome formé à la surface des interconnecteurs et les gaz environnants. Ce chrome volatil est transporté et réduit aux TPB où il forme alors des phases

riches en Cr telle que $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. Ce composé inhibe la réaction électrochimique en bloquant les sites réactionnels : la surface active de l'électrode est alors réduite [Hilpert1996].

Le chrome peut aussi réagir avec le Sr contenu dans l'électrode à oxygène pour former une phase parasite de type SrCrO_4 [Ardigo2011]. Le chromate SrCrO_4 est une phase non conductrice et sa formation entraîne la chute de la conductivité de l'électrode et de sa porosité.

Mawdsley *et al.* observent grâce à la technique d'analyse XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), la présence de Cr^{6+} (forme la plus volatile à 800°C du chrome) dans toute l'électrode à oxygène. Grâce aux différentes techniques d'analyses telles que l'EDS combinées à la DRX et à la spectroscopie Raman, ces auteurs montrent qu'il n'y a pas eu interdiffusion du Sr ou du La et Co de l'électrode à oxygène vers la couche de contact. Par contre, le chrome volatil s'est substitué au cobalt présent dans la couche de contact $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ pour former la spinelle $(\text{Cr,Co})_3\text{O}_4$ et diminuer ainsi significativement la conductivité électronique de la couche de contact [Mawdsley2009].

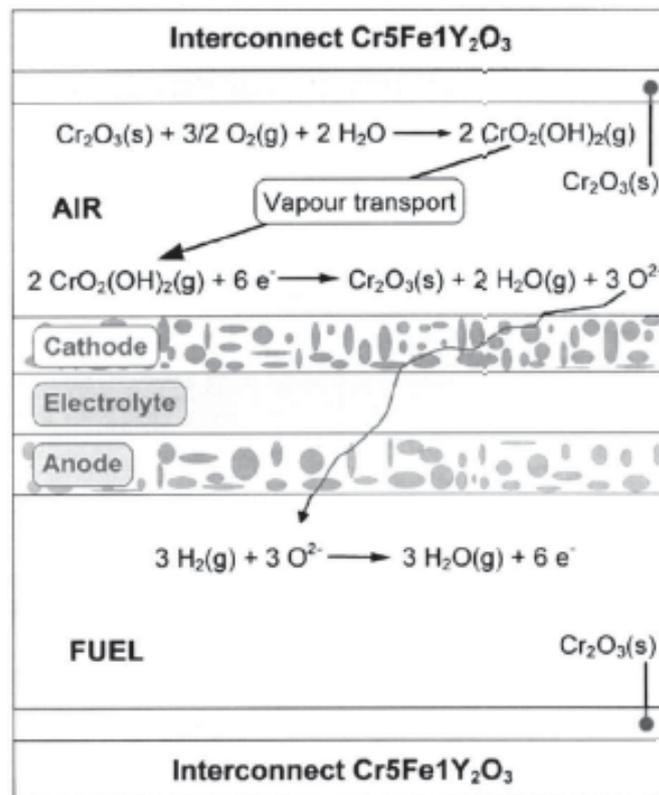


Figure II-7 : Mécanisme de l'empoisonnement chrome aux électrodes à oxygène [Hilpert1996]

2.2 Dégradation de l'électrolyte

En EHT, l'électrolyte peut également être source de dégradation du fait d'un changement de structure cristalline, de la formation de porosités ou encore par réduction de l'électrolyte à la suite d'un fonctionnement à forte tension.

2.2.1 Dégradation liée au changement de structure cristalline

Il a été démontré que la zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium présente la plus grande conductivité ionique par rapport aux autres taux de dopage en oxyde d'yttrium. Cependant elle n'est pas stable au cours du temps. Par exemple la conductivité d'un électrolyte 8YSZ fritté à 1350°C diminue de 18 % / 1000h en fonctionnement sous air à 860°C sous 120 mA/cm² (figure II-8) [Weber2009].

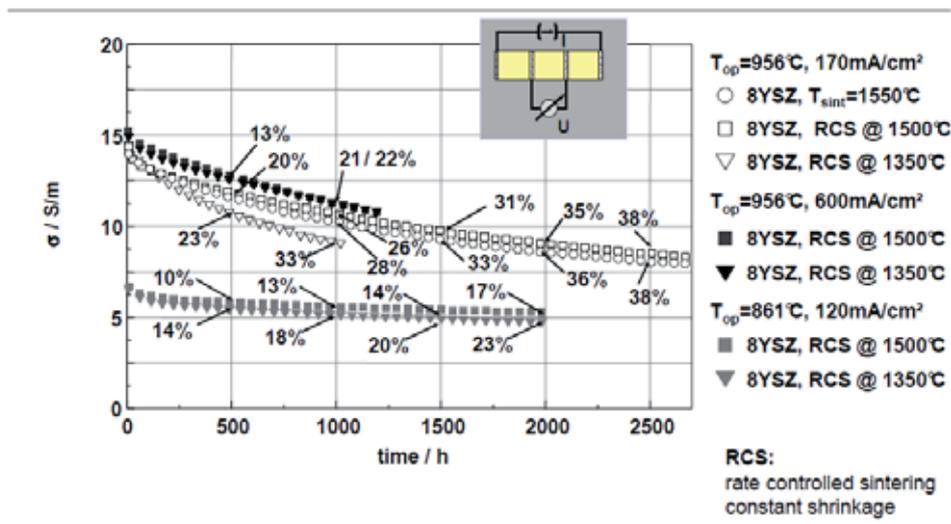


Figure II-8 : Dégradation de la conductivité de l'électrolyte 8 YSZ au cours du temps [Weber2009]

Haering *et al.* confirment ce résultat et le généralisent aux électrolytes ScSZ dopés à moins de 9% mol [Haering2005]. Une interprétation possible de ce phénomène serait la transformation partielle au cours du temps de la phase cubique de l'électrolyte en phase quadratique. Ce changement de phase est également observé par spectroscopie Raman sur des électrolytes 8YSZ dopés à 1% en NiO soumis à un balayage air d'un côté et sous 50% vol. d'Ar humidifié et 50% vol. d'H₂ de l'autre côté à 900°C (figure II-9) [Kishimoto2012].

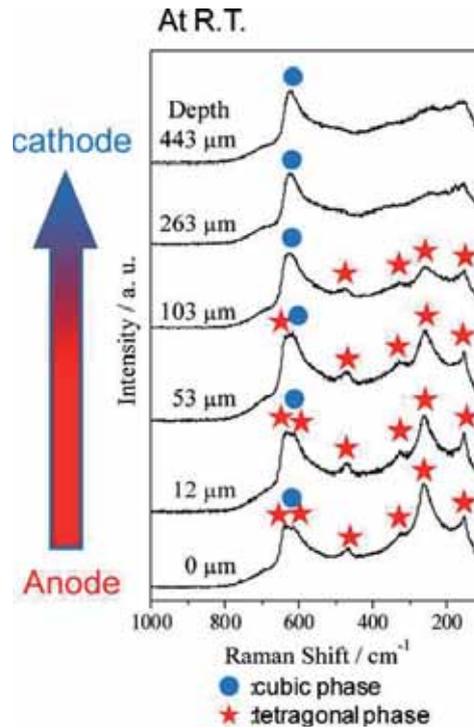
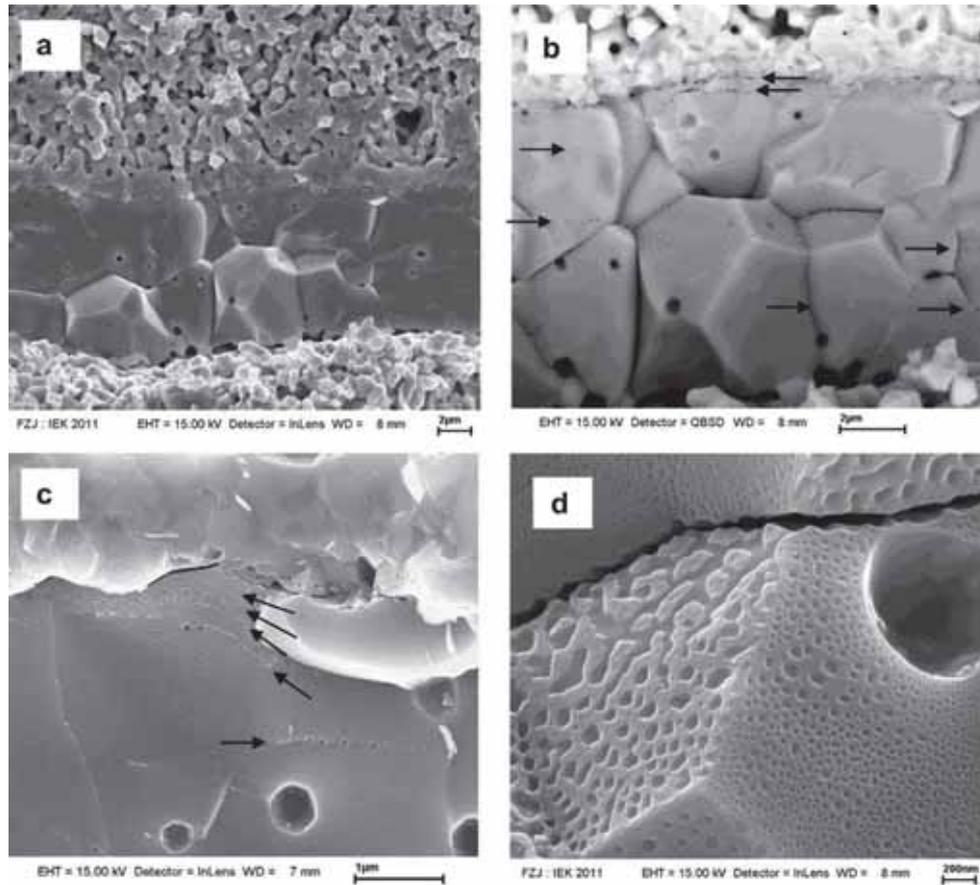


Figure II-9 : Evolution des spectres Raman réalisés au sein de l'électrolyte 8YSZ dopé à 1% mol. NiO après 28h sous un balayage d'air côté cathodique et sous 50% vol. d'Ar humidifié et 50% vol. d'H₂ côté anodique à l'OCV à 900°C [Kishimoto2012]

Après 28 heures de fonctionnement seulement, à l'OCV, l'électrolyte initialement de structure cubique s'est transformé en partie en phase quadratique près de l'interface électrolyte / anode jusqu'à plus de 40% dans l'épaisseur de l'électrolyte. Ce changement de phase a conduit à une baisse de la conductivité ionique de l'électrolyte de 20% environ [Kishimoto2012, Shimonosono2012].

2.2.2 Dégradation liée à la dégradation des joints de grains de l'électrolyte

Une récente étude menée par Tietz *et al.* met en évidence au MEB la formation de porosités nanométriques intergranulaires dans l'électrolyte après un fonctionnement en mode EHT de 9000 heures à $i = -1 \text{ A/cm}^2$ (figure II-10) [Tietz2013]. La porosité formée s'accompagne également de la formation d'une couche dense de 1,5 μm d'épaisseur de SrZrO₃ à l'interface YSZ/CGO. Ainsi, selon les auteurs, la formation des porosités aux joints de grains de l'électrolyte serait liée à la diffusion cationique de Y et Zr de l'électrolyte vers l'interface 8YSZ/CGO due à un gradient de pression partielle d'oxygène dans l'électrolyte. Cette dégradation de l'électrolyte entraîne non seulement une fragilisation mécanique mais aussi une perte de contact. En SIE, cela se traduit par une augmentation de la résistance série.



Les flèches représentent les porosités aux joints de grains orientés horizontalement

Figure II-10 : Micrographies MEB à différentes échelles de l'électrolyte 8YSZ après 9000h de fonctionnement en EHT à $i=-1$ A/cm² (SC=36%) à 778°C sous 90 NL.h⁻¹ d'air synthétique côté anodique et 6 NL.h⁻¹ d'H₂- 7,08 NL.h⁻¹ de N₂- 42 NL.h⁻¹ d'H₂O côté cathodique [Tietz2013]

Des observations similaires sont reportées par Knibbe *et al.* mais dans une moindre mesure du fait d'une durée de fonctionnement plus courte [Knibbe 2010]. Ils observent par MET, dans le cas d'une cellule à électrode support LSM/YSZ/Ni-YSZ ayant fonctionné à 850°C en mode EHT pendant 188h, sous 50% vol. H₂O-50% H₂ côté cathodique et sous air côté anodique et à -2 A/cm² la formation de porosités de 30 nm dans les joints de grains de l'électrolyte proche de l'interface électrode O₂-électrolyte. Selon ces auteurs, en fonctionnement EHT sous fort courant, la pression partielle d'oxygène augmente dans l'électrolyte du côté de l'électrode à oxygène et diminue du côté électrode à hydrogène. La force électromotrice créée (différence de potentiel électrochimique) suffirait alors à la formation de porosités dans l'électrolyte proche de l'électrode à oxygène [Virkar2008, Jacobsen2008]. Au cours du temps, les porosités s'accumulent et se propagent le long des joints de grains à travers l'électrolyte vers l'électrode à oxygène (figure II-11). Ils associent ainsi l'augmentation de la résistance série en SIE à la formation de porosités et expliquent que plus la densité de courant de fonctionnement est importante, plus les zones d'accumulation d'oxygène sont importantes et plus la résistance série augmente.

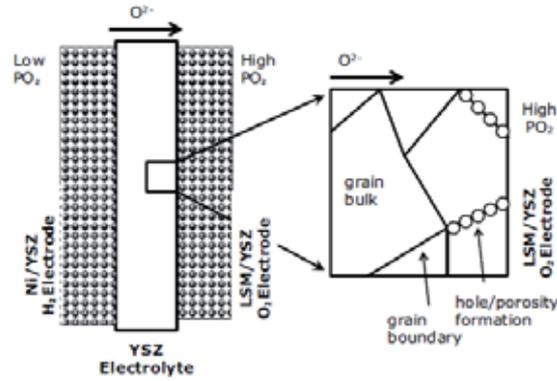


Figure II-11 : Représentation schématique de la formation de la porosité dans l'électrolyte YSZ sous fonctionnement à 850°C en mode EHT sous 50% vol. H₂O-50% H₂ côté cathodique et sous air côté anodique à $i=-2$ A/cm² pendant 188h [Knibbe2010]

2.2.3 Dégradation par réduction de l'électrolyte

2.2.3.1 Electrolyte 8YSZ

Laguna-Bercero *et al.* [Laguna-Brecero2010, Laguna-Brecero2010a, Laguna-Brecero2011] observent également la dégradation de l'électrolyte YSZ après un fonctionnement longue durée en EHT à fort courant (figure II-12). Cette dégradation est visible aux joints de grains de l'électrolyte (figure II-12b), et peut générer des fissures dans l'électrolyte (figure II-12c) voire même le délaminage de l'électrode à oxygène (figure II-12d).

Ils expliquent ce phénomène par la réduction partielle de l'électrolyte YSZ aux fortes tensions. En effet, lorsque le taux de conversion dépasse les 100%, ce qui correspond à un mode de fonctionnement non commun et non souhaité, l'électrolyte devient conducteur électronique, la tension cesse d'augmenter rapidement et stagne à un potentiel critique. Pour l'électrolyte 8YSZ, le potentiel critique semble être compris entre 1,5 et 1,9V à 800°C [Schouler1981, Schefold2009].

A long terme ces fortes tensions entraîneraient la réduction de l'électrolyte qui faciliterait la formation d'oxygène aux joints de grains d'YSZ près de l'interface avec l'électrode à oxygène et engendrerait des dommages irréversibles dans cette zone tels que de la porosité et le délaminage de l'électrode à oxygène. En spectroscopie Raman, ils n'observent pas de changement de phase de YSZ [Laguna-Bercero2011].

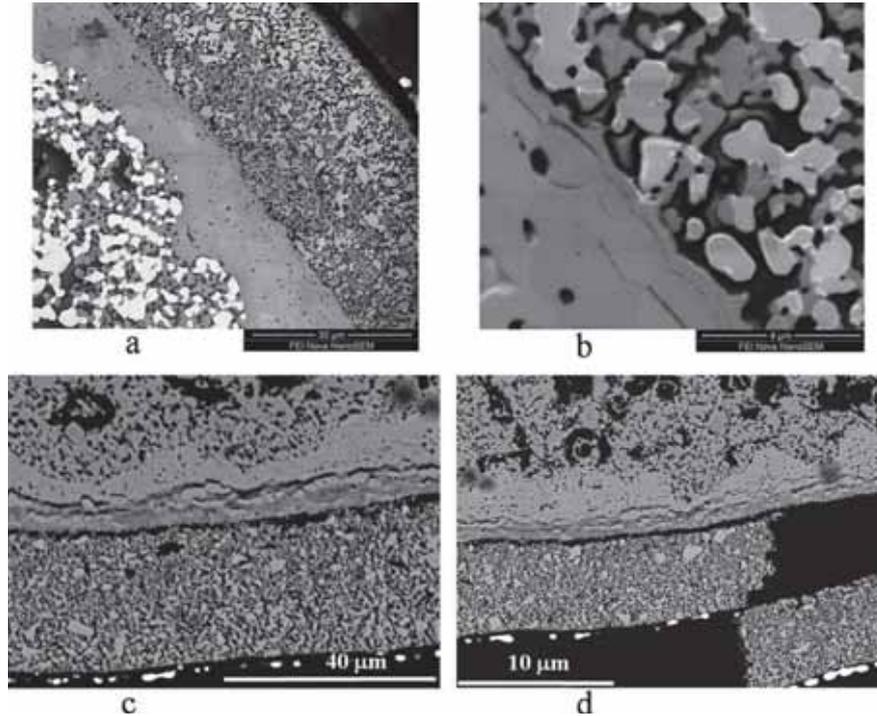


Figure II-12 : Micrographies MEB présentant la détérioration de la cellule LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ support a) vue générale b) origine de la dégradation aux joints de grain d'YSZ c) fissuration de YSZ d) délaminage entre électrolyte et électrode à oxygène [Laguna-Bercero2011]

2.2.3.2 Electrolyte à base de cérine

En ce qui concerne les électrolytes à base de cérine, en fonctionnement EHT et au-delà de 2V, les ions Ce^{4+} se réduisent en ions Ce^{3+} . Par spectroscopie Raman, Laguna Bercero *et al.* ont observé que la réduction de l'électrolyte de zircone dopée 10% mol. de Sc_2O_3 et 1% mol. de CeO_2 (10Sc1CeSZ) se localise dans l'électrolyte proche de l'interface avec l'électrode à hydrogène et se poursuit dans son épaisseur [Laguna-Bercero2011a].

Cette réduction s'accompagnerait d'un changement de structure cristalline visible par DRX : une transition structurale de cubique à rhomboédrique après un fonctionnement prolongé à 2,8V est ainsi détectée.

Ces observations sont valables pour un électrolyte épais et n'ont pas encore été réalisées sur des électrolytes de faibles épaisseurs ($< 20\mu m$).

2.3 Dégradations observées du côté de l'électrode H_2 et de l'interface électrode H_2 -électrolyte

En fonctionnement EHT, les électrodes à hydrogène se dégradent du fait d'un changement microstructural (la coalescence des grains de nickel) et/ou la présence d'impuretés et/ou

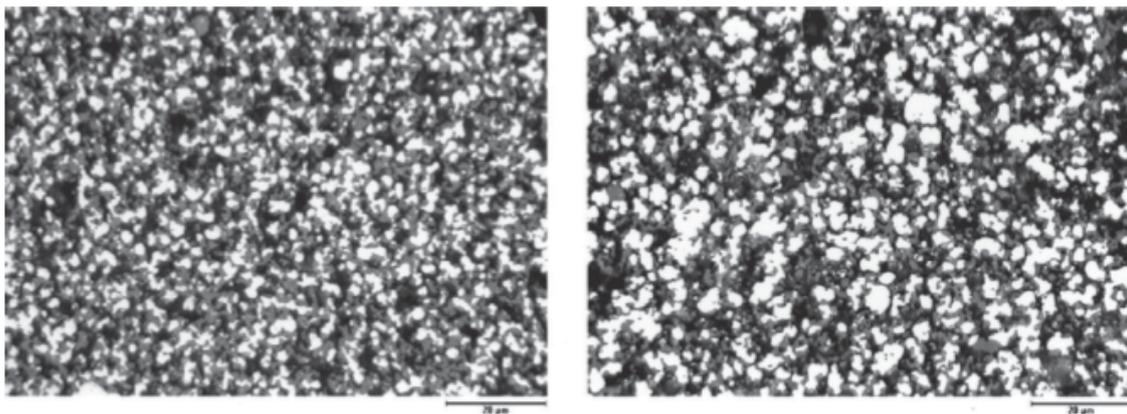
encore dans des cas spécifiques des cellules à métal support, à l'interdiffusion des cations entre le cermet et le support métallique.

2.3.1 Coalescence des grains de Ni

En mode SOFC, de nombreuses études ont montré qu'à long terme, les grains de nickel composant l'électrode à hydrogène coalescent [Gubner1997, Simwonis2000, Hagen2006, Thyden2006, Yokokawa2008, Pihlatie2011, Hauch2011, Matsui2012].

Sur la figure II-13 sont représentées à gauche la micrographie d'un cermet Ni-8YSZ après réduction et à droite le même cermet après 4 000 heures de fonctionnement sous Ar/4% H₂/3% H₂O à 1000°C à l'OCV. La taille moyenne des particules de nickel est passée de 2 à 2,57 µm et le nombre de particules a diminué et la porosité de l'électrode a été modifiée. Les grains de nickel se sont agglomérés mais le réseau de YSZ est resté identique. Cette agglomération des grains de nickel induit une dégradation du chemin de percolation de la phase nickel et une diminution de la conductivité électronique de l'électrode à hydrogène. Suite à ce fonctionnement, la conductivité est passée d'une valeur initiale de $\sigma_{\text{eff, RT}} : 3900 \text{ S.cm}^{-1}$ à une valeur finale de $\sigma_{\text{eff, RT}} : 2600 \text{ S.cm}^{-1}$ (RT : à température ambiante), soit une diminution de 33%.

Les mécanismes de coalescence des particules de Ni sont variés et encore mal identifiés. Ils peuvent provenir de phénomènes de diffusion en surface, aux joints de grains, ou en volume ou de phénomènes de densification. Certains auteurs mentionnent également la perte de nickel par volatilisation sous hydrogène humidifié à 850°C à 1,9 A/cm² [Chen2011a, Hagen2006]. La vitesse de croissance des grains dépend de nombreux paramètres de fonctionnement, principalement la température et la teneur en vapeur d'eau mais aussi de la microstructure et de la composition initiale de l'électrode [Holzer2011, Matsui2012].



(Blanc: Ni, Gris: YSZ, Noir: pores)

Figure II-13 : Micrographie d'un cermet Ni-8YSZ après réduction (à gauche) et après 4 000 h de fonctionnement sous Ar / 4% H₂ / 3% H₂O à 1000°C à i=0 A (à droite) [Simwonis2000]

Par exemple, dans le cas des cermets Ni-CGO soumis à des atmosphères humides (60 vol.% H₂O, 40% N₂/H₂) à l'OCV, la vitesse de croissance des particules de Ni estimée par analyses d'images est élevée (plus de 140% /100h) durant les 200 premières heures. Après plus de 1000 heures de fonctionnement, la vitesse de croissance diminue significativement et tend même vers 0% /100h. Alors qu'en atmosphère sèche (97 vol.% N₂, 3 vol.% H₂) la vitesse de croissance est plus basse de l'ordre de 1% /100h, mais celle-ci ne diminue pas au cours du temps [Holzer2011; Matsui2012].

En mode EHT, la teneur en eau est importante du côté cathodique et des changements morphologiques du cermet pourraient se produire.

2.3.2 Dégradations liées aux impuretés

2.3.2.1 Les impuretés provenant des joints d'étanchéité

En SOFC [Jensen2003, Liu2003, Liu2005] comme en EHT [Jensen2006, Hauch2007, Hauch2007a, Hauch2008, Hauch2008a, Ebbesen2010] de nombreuses études (menées exclusivement par l'institut de recherche danois, Risø) montrent la ségrégation d'impuretés sur les sites réactionnels de l'électrode H₂. Ces impuretés peuvent provenir de n'importe quel composant de l'empilement et de la cellule, et sont transportées par les gaz jusqu'aux sites réactionnels. L'impureté la plus fréquemment reportée par Risø est la pollution par le silicium provenant du joint verre (Si(OH)₄) selon la réaction :



La phase vitreuse SiO₂ (l) vient s'accumuler à l'interface Ni-YSZ/YSZ où elle va limiter la réaction électrochimique en bloquant les sites actifs. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la quantité d'eau est importante car elle diminue la viscosité de la phase vitreuse et augmente donc sa mobilité [Liu2003]. L'accumulation d'atomes de Si est détectable sur une profondeur de 10 μm dans l'électrode à hydrogène proche de l'électrolyte par analyses SEM/EDS sur des cellules LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ support ayant fonctionné 68h à 950°C à $i = -2 \text{ A/cm}^2$ sous P(H₂O)/P(H₂)=0,9/0,1 alors qu'initialement aucune impureté Si n'était détectée [Hauch2008].

Ce phénomène également rencontré sur les mêmes cellules ayant fonctionné 767h à 850°C, à $i = -0,25 \text{ A/cm}^2$ sous P(H₂O)/P(H₂)=0,7/0,3 se caractérise d'un point de vue électrochimique, par une phase caractéristique de passivation puis d'activation, représentée à la figure II-14 [Hauch2007].

Les premières centaines d'heures, lors de l'étape de passivation, la tension de cellule augmente ainsi que la résistance de polarisation R_p, alors que la résistance série R_s reste quasi constante. Durant cette période les impuretés s'accumulent aux sites de réactionnels (figure II-15).

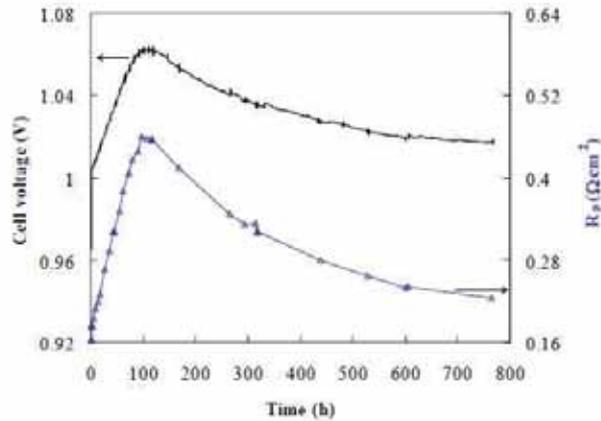


Figure II-14 : Suivi de la tension et de R_p en fonction du temps à 850°C, $-0.25\text{A}/\text{cm}^2$, $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)=70/30$ avec une cellule LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ support [Hauch2007]

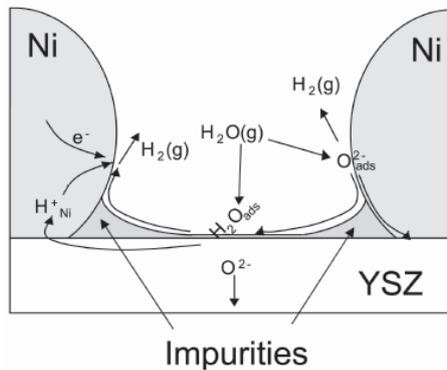


Figure II-15 : Schéma de l'accumulation d'impuretés aux TPB à l'interface électrode H_2 /électrolyte [Jensen2006].

Ensuite, toujours selon l'équipe de Risø, après une certaine d'heures de fonctionnement les performances s'améliorent, la résistance de polarisation et la tension diminuent progressivement (figure II-14) et R_s reste toujours constant. Ce regain de performance s'explique selon Hauch *et al.* par la redistribution et la rupture par cristallisation des impuretés apparues lors de la passivation. Le terme de passivation introduit par l'équipe de Risø, indique donc une perte de performance en partie réversible. Hauch *et al.* ajoutent que lors de la passivation, un passage en mode SOFC permet l'activation (partielle) de la cellule. Le fait de changer de joint verre, ou de lui faire subir un prétraitement permet également d'éliminer l'étape de passivation.

2.3.2.2 Les impuretés provenant des gaz

En mode SOFC ou en co-électrolyse ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$), d'autres gaz que l'hydrogène peuvent être utilisés, comme par exemple des combustibles fossiles ou le CO_2 . Cette flexibilité de fonctionnement qui est un atout important de la technologie est source de pollution

supplémentaire. Les polluants les plus répandus sont le carbone et aussi le phosphore, l'arsenic et le soufre provenant de l'extraction des combustibles fossiles [Liu2010, Marina2010, Brightman2011]. Dans certaines conditions, les impuretés se désorbent rapidement engendrant peu de dégâts. Cependant, de nouvelles phases néfastes au bon fonctionnement peuvent se créer, dégradant alors considérablement les performances des cellules. Les impuretés peuvent également ralentir la diffusion des gaz à travers l'électrode et réduire la surface active en bloquant des sites actifs.

En mode EHT, ces gaz ne sont pas utilisés, ces mécanismes n'interviennent donc pas.

Ebbesen *et al.* ajoutent que le fait de travailler en EHT ou en co-électrolyse avec des gaz entrants très purs permet d'éviter le processus de passivation. Pour une même cellule SOEC LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ support, fonctionnant à 850°C à $i = -0,25 \text{ A/cm}^2$, il n'y a pas de dégradation de la tension avec des gaz réactifs purs alors qu'avec des gaz industriels, un phénomène qualifié également de phénomène de passivation apparaît et la cellule se dégrade à 0,45 mV/h dès les 100 premières heures. Cependant, les impuretés provenant des gaz ne sont pas clairement identifiées [Ebbesen2010].

2.3.3 Interdiffusion des cations entre l'électrode H₂ et le support métallique

La nouvelle génération de cellules à métal support est très prometteuse en termes de performances, mais à long terme en mode EHT comme en SOFC, des phénomènes d'interdiffusion ont lieu au sein de la cellule. En effet, la couche support métallique en alliage de Fe-Cr est source de pollution. Wiedenmann *et al.* ont observé après 230h en fonctionnement EHT la migration du nickel vers le support mais surtout la substitution du Ni du cermet par le chrome et le fer qui ont diffusés du support métallique vers le cermet. Ces gradients de composition présentés sur la figure II-16 modifient la conductivité et le coefficient d'expansion thermique des couches pouvant provoquer leur fissuration.

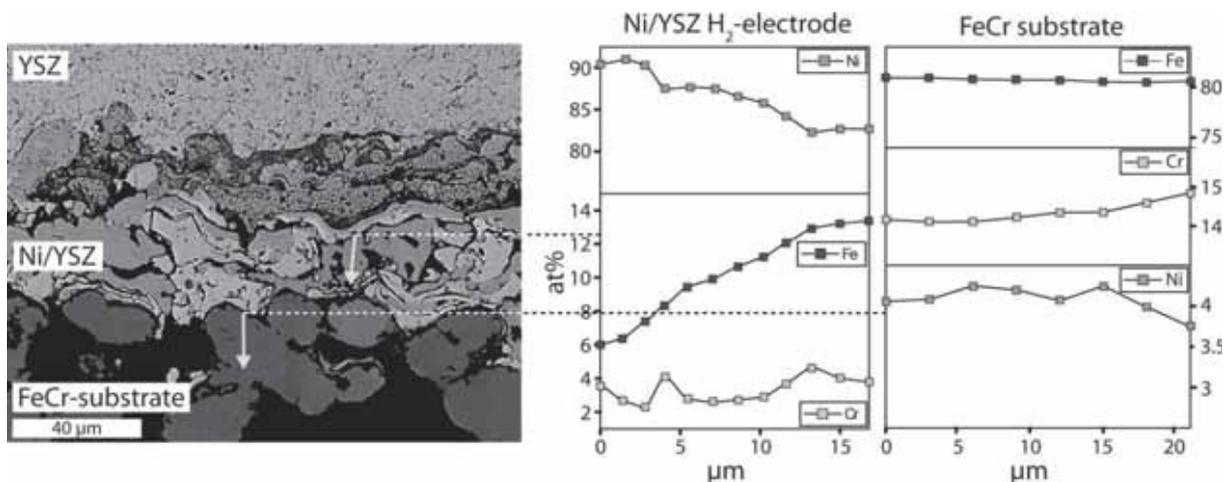


Figure II-16 : Micrographie MEB (BSE : électrons rétro diffusés) et diagrammes de diffusion des éléments de l'interface cathode Ni-YSZ / couche support alliage Fe-Cr après 230h de fonctionnement en EHT à 800°C sous $-0,3 \text{ A/cm}^2$ [Wiedenmann2009]

Une solution pour limiter en partie l'interdiffusion est d'insérer par exemple une couche barrière à base de perovskite de type LaMnO_3 ou LaCrO_3 entre le support métallique et la couche fonctionnelle de l'électrode à hydrogène EHT [Wiedenmann2009].

2.4 Influence des conditions de fonctionnement sur la dégradation

Les taux de dégradation mesurés en EHT sont variés et sont fonction des cellules et des conditions opératoires. Par exemple, les cellules à support métallique testées au DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt), à 800°C pendant 2000 heures à $-0,3 \text{ A/cm}^2$ présentent des taux de dégradation de $3,2\% / 1000\text{h}$ [Schiller2009]. Le suivi de la tension, de la température et de la pression partielle d'eau lors de cet essai sont représentés figure II-17. Pendant les 1000 premières heures la tension augmente de 26 mV puis les 1000 dernières heures elle augmente de 46 mV. Au total la tension de cellule a augmenté de 72 mV en 2000 heures soit un taux de dégradation moyen de $3,2\% / 1000\text{h}$. La température et la pression partielle sont restées constantes durant toute la durée de l'étude. Avec des analyses plus fines en impédance réalisées à l'OCV durant le test, l'équipe de Schiller a montré que cette dégradation est due aux mécanismes correspondant aux fréquences situées entre 100 et 1000 Hz probablement liés à l'électrode à hydrogène [Schiller2009].

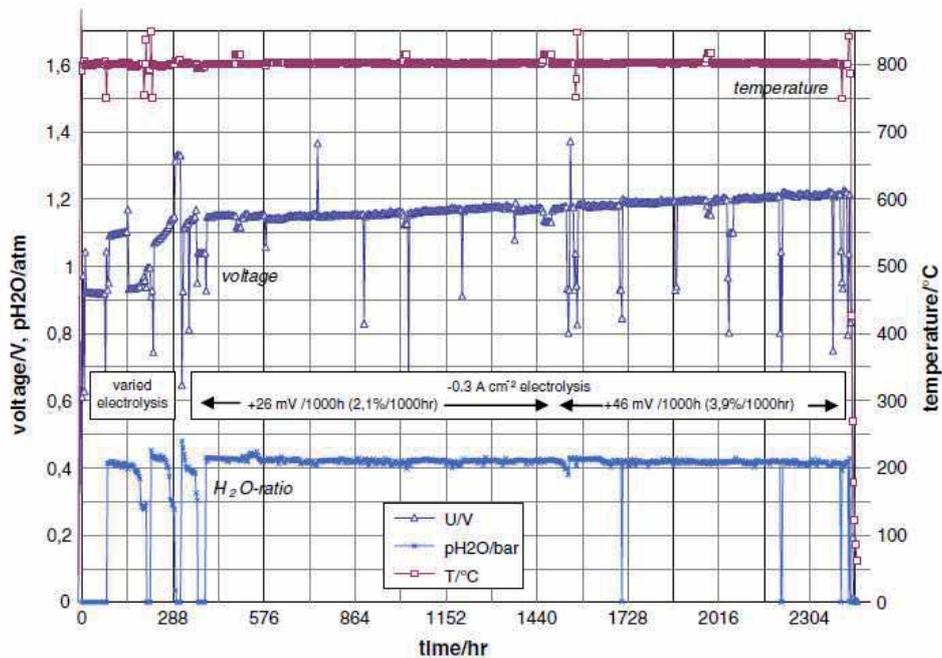


Figure II-17: Suivi temporel de la tension, de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau lors du fonctionnement de la cellule MSC à 800°C , pendant 2000h à $i=-0,3\text{A/cm}^2$ sous $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)=0,47/0,53$ [Schiller2009]

L'équipe de Risø a obtenu des taux de dégradation de l'ordre de $2\% / 1000\text{h}$ sur des cellules à cermet (Ni-YSZ) support fonctionnant à 850°C sous $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)=0,5/0,5$ à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ (soit $\text{SC}=28\%$) [Hauch2007]. Les auteurs associent cette dégradation à la présence

d'impuretés de silicium (Si) issues du joint d'étanchéité qui bloquent les points de contact triples.

Les chercheurs de l'INL (Idaho National Laboratory) [O'Brien2009] ont observés un taux de dégradation proche de 8% / 1000h pour un stack. Ces forts taux de dégradation sont selon les auteurs en partie dus à l'évaporation du chrome issu des interconnecteurs qui vient se déposer et polluer l'électrode à oxygène. Une partie de la dégradation serait aussi due au phénomène irréversible de délaminage de l'électrode à oxygène amorcé par une forte surpression d'oxygène à l'interface électrolyte/électrode à oxygène.

L'essai de durabilité en EHT le plus long jusqu'à maintenant accompli est un essai de 9000 heures, réalisé sur une cellule à électrode support (LSFC/YSZ/Ni-YSZ) à 780°C à -1 A/cm² (SC=36%). Pendant la durée de l'essai, la tension a augmenté de 40 mV/1000h en moyenne, soit un taux de dégradation moyen de 3,8 %/1000h. Avant un premier incident technique à 5600 heures, le taux de dégradation est descendu à 1,7%/1000h. Le suivi de la tension est reporté sur la figure II-18.

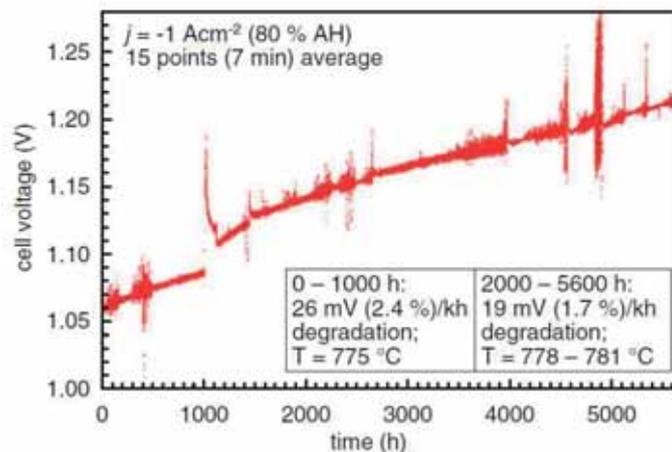


Figure II-18 : Suivi temporel de la tension lors de l'étude de durabilité de la cellule à électrode support LSFC/YSZ/Ni-YSZ à 780°C à -1 A/cm² (soit SC=36%) [Schefold2012]

Dans ces conditions, l'ASR au point de fonctionnement est passé initialement de 0,22 à 0,60 Ω.cm² après 9000 heures d'électrolyse. D'après les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique, cette dégradation serait principalement due à la dégradation de la résistance série. Les mécanismes de hautes fréquences (300 et 10 kHz) liés aux électrodes et également de manière moins marquée, ceux de 30 Hz seraient impactés par cette dégradation. Selon les auteurs, il y aurait également une légère dégradation des mécanismes liés aux phénomènes de transport (2Hz) [Schefold2012].

L'endommagement d'une cellule électrochimique dépend de la nature des matériaux qui la compose, de leur évolution au cours du temps mais aussi des conditions de fonctionnement. Il semble que certains paramètres de fonctionnement favorisent certains mécanismes de dégradation alors que d'autres les ralentissent. On conçoit bien qu'une cellule fonctionnant en

conditions stationnaires ne se dégrade pas à la même vitesse qu'une cellule étant soumise à des cycles de démarrage/arrêt. Les paragraphes suivant résument l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur la durabilité des cellules : l'effet des cycles démarrage/arrêt, l'influence de la température, de la densité de courant, du taux de conversion et de la teneur en eau.

2.4.1 Influence du fonctionnement en conditions cycliques

Afin d'être utilisées dans des systèmes industriels, les cellules doivent être durables en conditions stationnaires mais aussi en conditions transitoires. Les cellules sont amenées à subir durant leur durée de vie des conditions de fonctionnement cycliques, plus ou moins fréquentes selon les applications.

Le principal problème identifié dans des conditions de cyclage est la réoxydation du cermet. En mode SOFC, lors d'une interruption momentanée d'arrivée de gaz hydrogène, le nickel peut se réoxyder pour former NiO. Le passage de Ni à NiO introduit une importante augmentation de volume qui n'est pas réversible lorsqu'on réduit à nouveau la cellule [Klemenso2005, Pihlatie2009]. Cette augmentation de volume impacte la tenue mécanique de la cellule et affecte la microstructure de l'interface Ni-YSZ / électrolyte. Cette augmentation de volume peut entraîner des microfissures dans le cermet, mais également la fissuration de l'électrolyte, voire le délaminage de l'électrode [Hayd2007, Sarantaridis2008, Laurencin2009, Laurencin2012, Ettler2005].

En mode EHT, les conditions de gaz peuvent également induire une réoxydation du cermet si elles ne sont plus réductrices, par exemple en cas d'une coupure de l'alimentation électrique sous vapeur d'eau.

En mode EHT comme en mode SOFC lors des cycles démarrage/arrêt, les cellules peuvent être soumises à des cycles thermiques. Si les matériaux composant la cellule présentent des coefficients d'expansion thermique (CET) très différents, les cycles de température vont engendrer des dilatations/ contraintes différentielles différentes suivant les couches considérées. Des incompatibilités et des contraintes vont se créer aux interfaces pouvant provoquer le délaminage des couches [Park2010]. Il est alors crucial d'ajuster les compositions chimiques des couches les unes aux autres afin d'avoir des CET proches.

2.4.2 Influence de la température, de la densité de courant et des conditions gaz sur le vieillissement

En conditions stationnaires, que ce soit en mode SOFC ou en mode EHT, l'influence des paramètres de fonctionnement sur la dégradation des monocellules est encore très controversée. La grande diversité des conditions de fonctionnement et les nombreux

paramètres expérimentaux influençant le fonctionnement des cellules en est en partie responsable.

2.4.2.1 Effet de la densité de courant / de la tension

L'équipe de Risce s'est penchée sur l'influence en fonctionnement EHT prolongé de la densité de courant sur les performances de cellule à électrode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ. En mode EHT à 850°C sous 70% vol. H₂O-30% vol. H₂ côté cathodique et 100% O₂ côté anodique, différentes densités de courant ont été considérées, correspondant à des SC variables : $i = -0,25$ A/cm² (SC=14%) ; $i = -0,5$ A/cm² (SC=28%) et $i = -1$ A/cm² (SC=56%). La figure II-19 décrit les différentes évolutions de la tension, de la résistance série (Rs) et de polarisation (Rp) dans ces conditions de fonctionnement [Jensen2006, Hauch2006, Hauch2007].

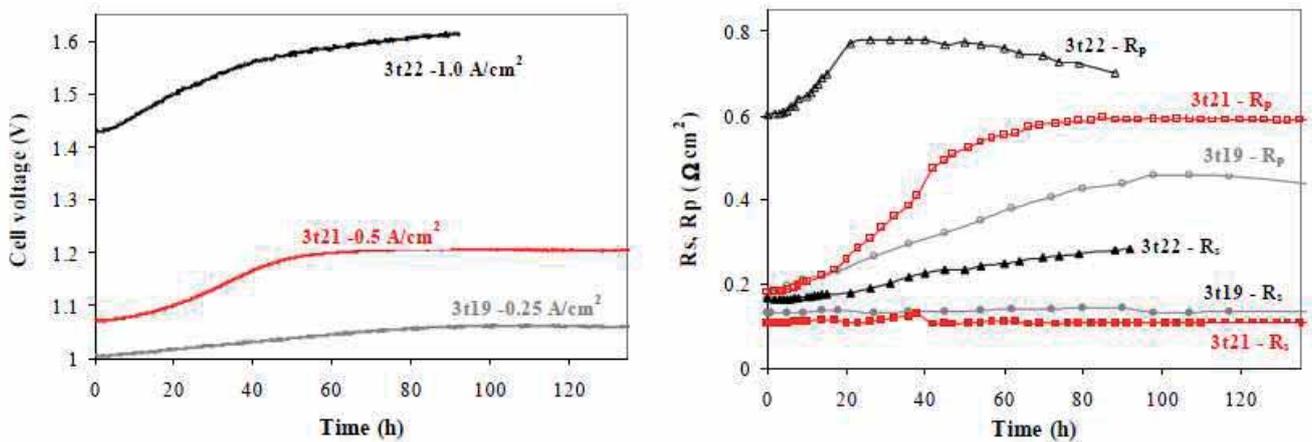


Figure II-19 : Suivi temporel de la tension (à gauche), de Rs et de Rp (à droite) d'une cellule à électrode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ pour des conditions de fonctionnement EHT à 850°C sous 70% vol. H₂O-30% vol. H₂ / 100% vol. O₂ et à différentes densités de courant : $i = -0.25$; -0.5 et -1 A/cm² [Hauch2007]

En comparant les trois essais réalisés dans les mêmes conditions mais à différentes densités de courant, il en ressort que plus l'intensité est élevée, plus la dégradation de la tension est élevée. De plus, à forte densité de courant la résistance série et la résistance de polarisation se dégradent respectivement de 0,114 Ω.cm² et 0,107 Ω.cm² en 92 heures. Alors qu'à faible densité de courant la résistance ohmique se dégrade seulement de 0,002 Ω.cm² en 116 heures et la résistance de polarisation de 0,29 Ω.cm². La dégradation impacte principalement la résistance de polarisation et très peu la résistance série aux basses densités de courant. Aux fortes densités de courant, la résistance de polarisation et la résistance série se dégradent. Selon ces auteurs, la dégradation provient principalement des impuretés provenant du joint verre qui bloquent les TPB dans l'électrode à hydrogène.

Notons que pour des études sans problème de pollution par les joints verres les conclusions pourraient être différentes.

En utilisant des joints en Pt pour l'étanchéité, Knibbe *et al.* s'affranchissent alors de la pollution par le Si. Ils étudient en durabilité l'influence de la densité de courant ($i = -1$; $-1,5$ et -2 A/cm²) sur des cellules LSM/YSZ/Ni-YSZ support à 850°C sous 50% H₂O-50% H₂ côté cathodique et 100% oxygène du côté anodique. Les évolutions de la tension et de la résistance série sont représentées respectivement figures II-20a et 20b.

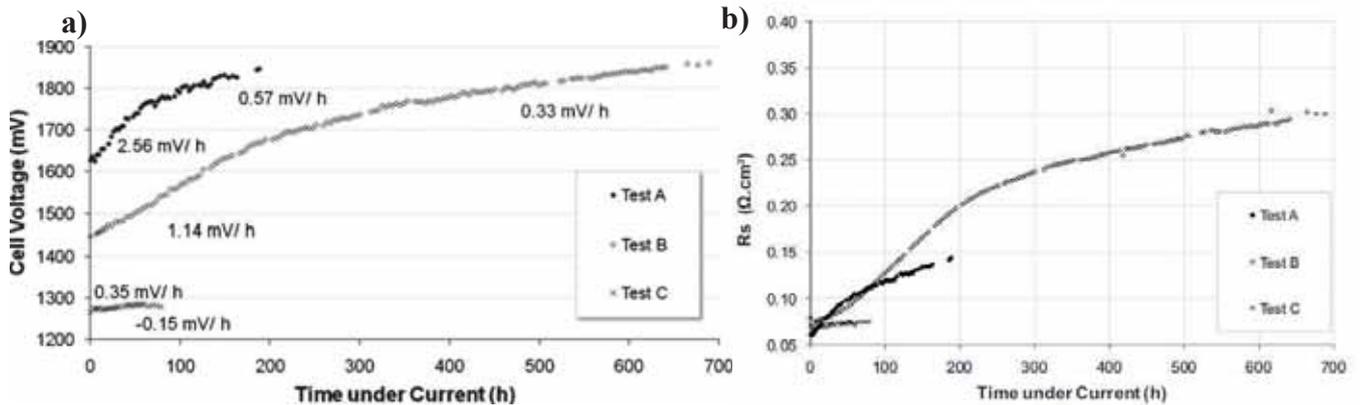


Figure II-20 : Suivi temporel a) de la tension, b) de la résistance série, pour des conditions de fonctionnement en EHT à 850°C sous 50% H₂O-50% H₂ côté cathodique et 100% oxygène du côté anodique à différentes densités de courant $i = -1$ A/cm² (Test C); $-1,5$ A/cm² (Test B) et -2 A/cm² (Test A) sur des cellules LSM/YSZ/Ni-YSZ support [Knibbe2010]

Plus la densité de courant est élevée, plus la dégradation de la tension est importante (figure II-20a) et plus la résistance série semble se dégrader (figure II-20b). L'évolution de la résistance de polarisation au cours du temps, non présentée ici, ne semble pas dépendre de la densité de courant. Quelle que soit la densité de courant de fonctionnement, elle augmente les 200 premières heures de 0,4 à 1 mΩ.cm²/h puis stagne à une valeur constante. Les auteurs expliquent cette dégradation de la cellule via la formation de porosités dans l'électrolyte aux fortes intensités, responsable de l'augmentation de la résistance série [Knibbe2010].

Il est à noter que le taux de conversion évolue en même temps que la densité de courant dans ces études et donc l'effet des deux paramètres est à ce stade convolué.

La littérature ne fait pas état d'autres études de ce type et ne permet pas de conclure plus clairement sur cet effet.

2.4.2.2 Effet de la température

Les tests reportés à la figure II-21 sont réalisés à des températures différentes (750, 850 et 950°C) pour des densités de courant de $-0,5$ et $-0,25$ A/cm² [Hauch2007].

La tension de la cellule à 750°C s'est dégradée de 226mV en 82 heures alors que dans les mêmes conditions à 850°C elle augmente seulement de 58mV en 116 heures.

Ainsi plus la température de fonctionnement est basse, plus l'augmentation initiale de la tension est grande, et plus le phénomène de passivation semble important. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que le changement de température engendre des modifications de propriétés physiques (viscosité, diffusion) du joint verre contenant les impuretés (Si) à l'origine du phénomène de passivation [Jensen2006, Hauch2006, Hauch2007].

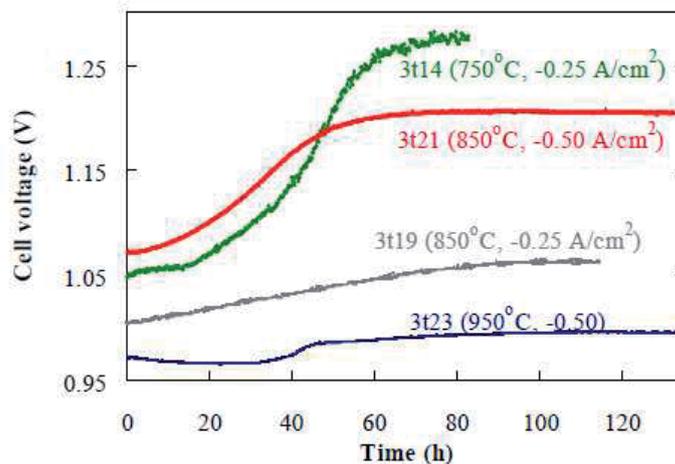


Figure II-21 : Suivi temporel de la tension d'une cellule à électrode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ pour différentes conditions de fonctionnement EHT sous 70% vol. H₂O-30% vol. H₂ côté cathodique / 100% vol. O₂ côté anodique à différentes températures [Hauch2007]

On note comme précédemment que pour ces études, le phénomène de pollution par le joint verre est ici très prépondérant. L'utilisation d'autres joints d'étanchéité auraient peut-être donné d'autres conclusions en durabilité. La littérature ne fait pas état d'autres études de ce type, et ne permet donc pas de conclure clairement sur l'effet de la densité de courant.

2.4.2.3 Effet des conditions gaz

En SOFC, des cellules à anode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ sont testées par Hagen *et al.* pendant 1500 heures sous différentes atmosphères cathodiques: l'une composée d'air sec (contenant moins de 0,1 % d'H₂O) et l'autre avec de l'air humidifié à 4% mol. Il s'avère que l'introduction d'humidité dans l'air cathodique affecte la dégradation de la tension et ce, d'autant plus que la température est basse et la densité de courant élevée. A 850°C et à 0,25 A/cm² par exemple, la tension n'augmente pas pour la cellule « témoin » testée sous air sec alors qu'elle se dégrade de 8 mV/1000h dans les mêmes conditions mais sous air humidifié à 4%. Cependant ce phénomène est réversible : après un passage sous air humide, quand l'air est à nouveau sec, la dégradation de la tension devient quasi nulle comme au démarrage de l'essai [Hagen2009]. D'après les analyses post-tests, ce phénomène proviendrait de l'agglomération d'impuretés aux zones de TPB facilitée sous atmosphère humide.

Du côté de l'électrode à hydrogène, en mode SOFC, la forte teneur en eau et la haute température favorisent la coalescence du nickel, et par conséquent une diminution de la

conductivité électronique par perte de percolation du réseau de nickel [Hagen2006, Matsui2012]. En mode EHT le phénomène n'a pas été encore étudié.

Les suivis temporels de la tension, de la résistance série (R_s) et de polarisation (R_p) sont présentés sur la figure II-22 pour des conditions de fonctionnement EHT à 850°C à $i=-0,5$ A/cm² sous un débit constant en vapeur d'eau (12 L/h) pour différentes pressions partielles d'eau : 50%; 70% et 99% H₂O. Le complément en gaz est fait avec de l'hydrogène. Dans ces conditions le taux de conversion est fixe pour les trois tests : SC=28%.

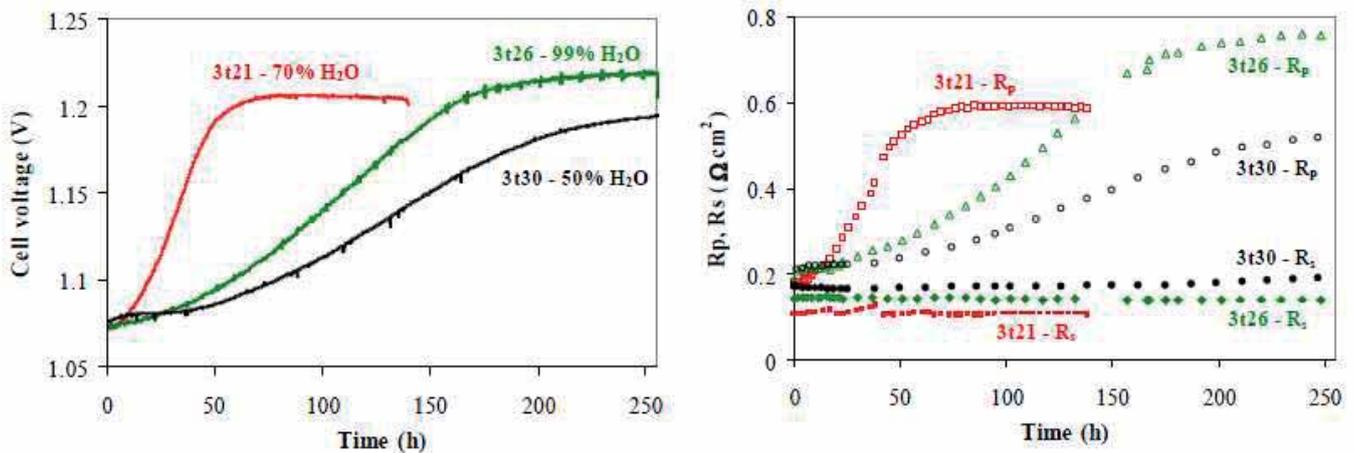


Figure II-22 : Suivi temporel de la tension, de R_s et de R_p pour des conditions de fonctionnement EHT à 850°C à $i=-0.5$ A/cm² sous 50%; 70% et 99% vol. H₂O/ 100% O₂ à débits d'eau constant=12 L/h [Hauch2007]

Pour les trois tests la résistance ohmique reste quasi-constante alors que les résistances de polarisation augmentent avec la tension. Au final, l'augmentation de la tension est très proche pour les trois teneurs en vapeur d'eau (entre 120 et 150 mV après 250h de fonctionnement), mais la vitesse de dégradation est différente. Avec des tests complémentaires les auteurs concluent que pour des pressions partielles d'eau entre 70 et 90% la dégradation de la tension est la plus rapide. Le classement est surprenant et encore une fois, la pollution par les joints d'étanchéité étant prépondérante, cela ne permet pas de conclure correctement sur l'influence des conditions gaz en durabilité en mode EHT.

2.5 Influence d'un fonctionnement en environnement empilement sur la durabilité

Dans un fonctionnement stack ou SRU, des dégradations supplémentaires sont à prendre en compte. Ces phénomènes sont liés à la présence additionnelle des interconnecteurs (source de pollution, réactivité) mais aussi potentiellement au fait que les cellules sont plus grandes : des inhomogénéités de température, d'alimentation en gaz, de pression, de composition ou de densité de courant... peuvent alors favoriser localement les processus de dégradation.

L'étude réalisée par Ebbesen *et al.* montre le suivi de la température, de la tension totale aux bornes du stack et aux bornes de chaque cellule lors d'un essai de durabilité à 850°C (figure II-23).

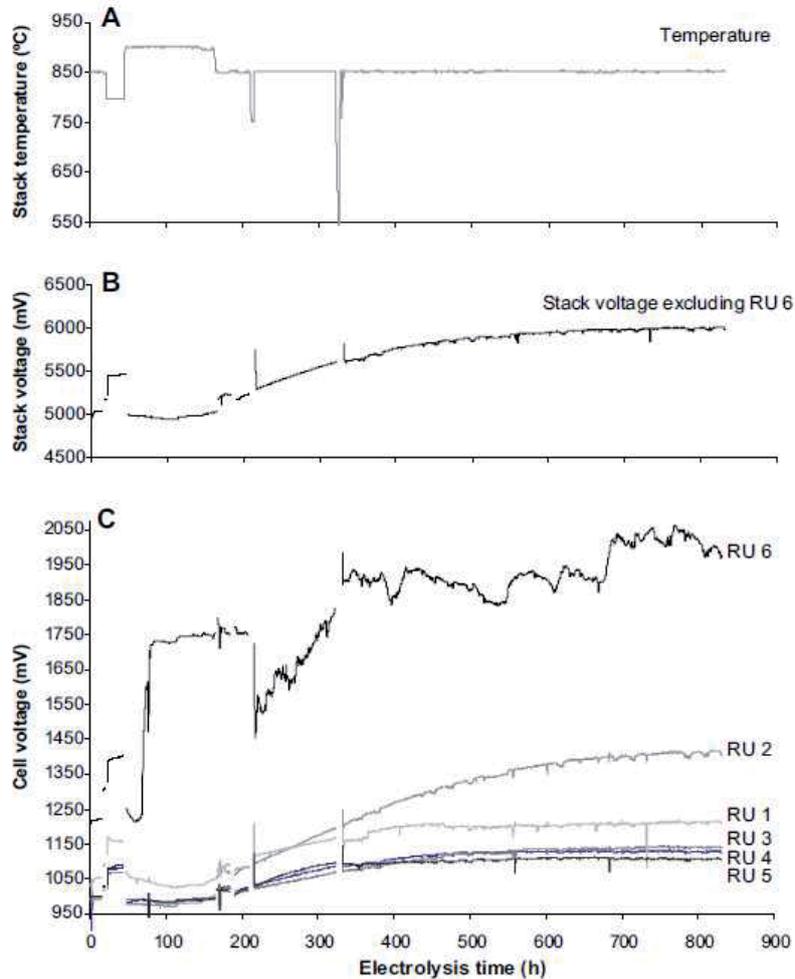


Figure II-23 : Evolution a) de la température b) de la tension aux bornes du stack et c) aux bornes de chaque cellule lors du fonctionnement du stack 6 cellules à électrodes support à 850°C à $-0,25 \text{ A/cm}^2$ sous 50% vol. H_2O -50% H_2 côté cathodique et de l'oxygène pour le côté anodique [Ebbesen2011]

Initialement les cellules n'ont pas les mêmes courbes i-V et cela se voit ensuite au cours du temps : elles ne se dégradent pas à la même vitesse. Très clairement ici la cellule n°6 présentant initialement la plus grande résistance, se dégrade beaucoup plus vite que les autres, et va jusqu'à se fissurer. Sans cette cellule, jusqu'à 300 heures, la dégradation est de l'ordre de 3,1 mV/h et stagne ensuite vers 0,2 mV/h. Dans cette étude sont également réalisés des diagrammes d'impédances au cours du temps pour chaque cellule (sauf la n°6). Il s'avère que la résistance série reste quasi constante pendant toute la durée du fonctionnement et c'est la résistance de polarisation qui augmente, pour des fréquences caractéristiques comprises entre 100 et 4000 Hz. Ils attribuent principalement cette dégradation aux impuretés présentes dans les gaz d'alimentation.

D'après Lefebvre-Joud *et al.* les taux de dégradation dans un stack sont actuellement compris entre 3 et 20% /1000h. Ils sont plus élevés que pour une monocellule du fait qu'il y a des composants supplémentaires sources de pollution (interconnecteurs, joints d'étanchéité) et du fait des inhomogénéités de fonctionnement [Lefebvre-Joud2011].

Ainsi, en mode SOFC, il y a de nombreuses études mettant en évidence des mécanismes de dégradation au sein de la cellule. Même si certaines sont controversées, ces études constituent une bonne base pour comprendre les processus les plus importants. En mode EHT, il existe beaucoup moins d'études en durabilité et il n'y a pas de consensus sur les mécanismes ni sur les effets des paramètres de fonctionnement sur la dégradation.

La présente étude se focalise alors sur l'analyse de l'effet du taux de conversion (non étudié dans la littérature) sur la dégradation d'une monocellule en mode EHT. Cette étude est également couplée avec l'effet de la densité de courant afin de confirmer ou non les résultats de Risø et aussi de dissocier l'effet de la densité de courant de celui du taux de conversion.

Chapitre III

Montage expérimental et techniques d'études

1	DESCRIPTION DU BANC D'ESSAIS	55
2	DESCRIPTION DE LA CELLULE	57
3	PROTOCOLE D'ETUDE.....	61
3.1	PROTOCOLE DE DEMARRAGE	61
3.2	PERFORMANCES INITIALES.....	64
3.3	LES ETUDES SEQUENTIELLES	66
3.4	LES ETUDES LONGUE DUREE EN CONDITIONS STATIONNAIRES	66
3.5	REFROIDISSEMENT DE LA CELLULE.....	66
4	MESURES ELECTROCHIMIQUES.....	67
4.1	MESURES DES PERFORMANCES	67
4.1.1	<i>Mesures en courant continu : caractéristiques $i-V$</i>	67
4.1.2	<i>Caractérisation SIE (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique)</i>	69
4.2	PROTOCOLE D'ETUDE DE LA DURABILITE DES CELLULES	72
4.2.1	<i>Quantification de la dégradation à partir de la tension</i>	72
4.2.2	<i>Quantification de la dégradation à partir de l'intensité</i>	74
4.2.3	<i>Evaluation de la vitesse de dégradation des cellules à partir de la mesure de la résistance</i>	75
5	CARACTERISATIONS POST-TESTS	77
5.1	ANALYSES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROSCOPIE A DISPERSION D'ENERGIE (EDS)	77
5.2	ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	77
5.3	SPECTROSCOPIE RAMAN	78
5.4	ANALYSES PAR FLUORESCENCE PAR RAYONS X (XRF)	78

1 Description du banc d'essais

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans ce travail a été obtenu à l'aide d'un banc de test instrumenté conçu et réalisé au CEA\LITEN Grenoble : le banc CARMEN. Ce banc schématisé ci-dessous, permet d'étudier la durabilité de monocellules en fonctionnement EHT et de réaliser des caractérisations électrochimiques *in situ* en cellule complète.

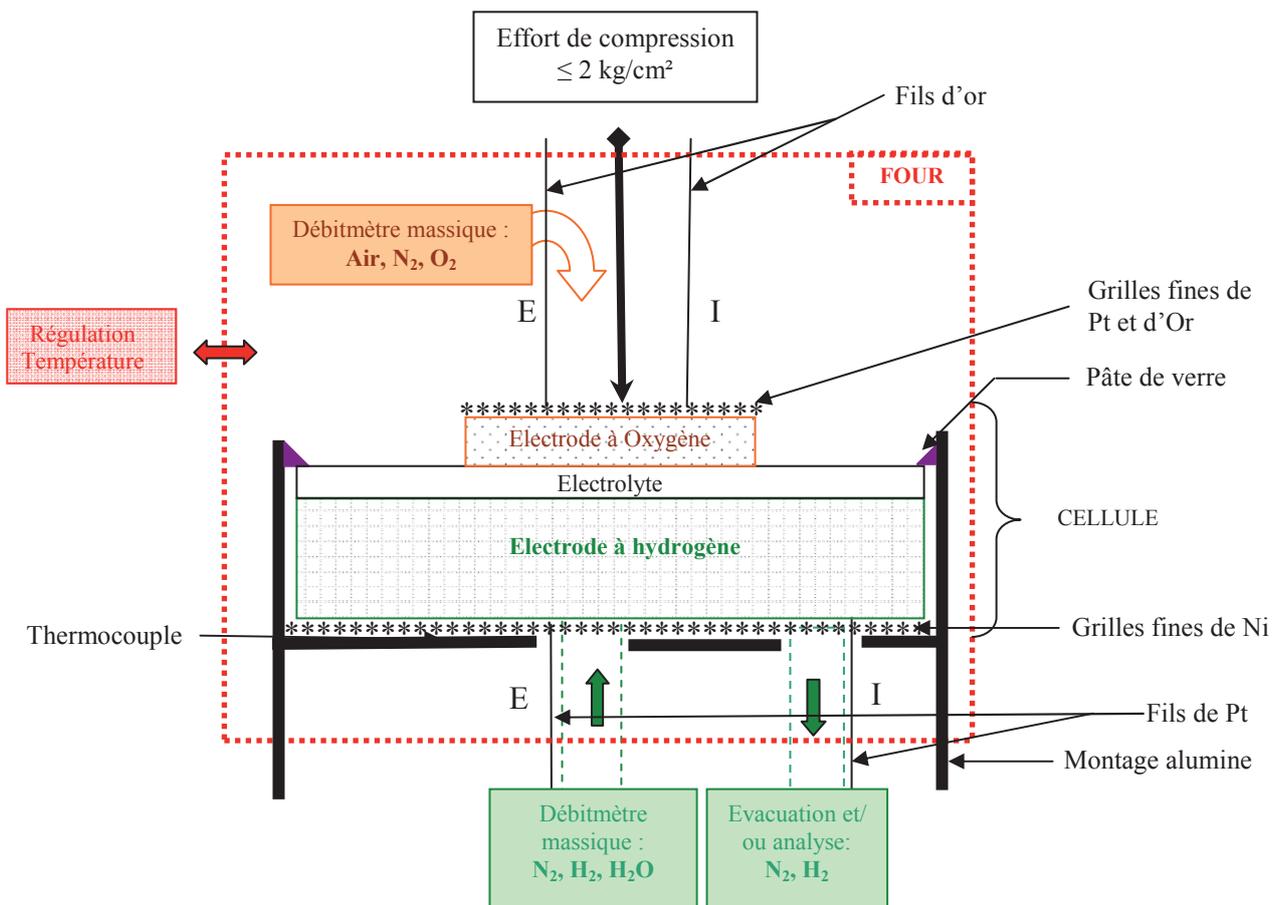


Figure III-1 : Schéma de principe et photographie vue de dessus du banc d'essais Carmen

Un support céramique est disposé dans le four et permet de positionner la monocellule à étudier. Chacune des deux électrodes est alors soumise à une atmosphère spécifique :

Du côté cathodique, l'électrode à hydrogène est alimentée en vapeur d'eau (et/ou H₂, N₂) par l'axe central. Les gaz cathodiques produits et non consommés sont collectés sur le pourtour de la cellule pour ensuite être évacués dans le tube de sortie comme indiqué sur le schéma III-1. Du côté anodique, le compartiment est alimenté en air (ou O₂, N₂) par le centre grâce à un diffuseur. Le compartiment n'étant pas étanche, les gaz anodiques produits et non consommés sont évacués dans le four.

Le collectage du courant au niveau de l'électrode à oxygène est réalisé à l'aide de deux grilles superposées :

- une grille fine de Pt au contact direct de l'électrode (3600 mailles/cm²)
- une grille plus épaisse d'or (1000 mailles/cm²)

Du côté cathodique le collectage se fait *via* 2 grilles de nickel (l'une fine : 5900 mailles/cm² et l'autre plus épaisse : 100 mailles/cm²). Aucune encre n'est ajoutée sur les grilles afin de ne pas modifier les propriétés électrochimiques des matériaux de la cellule étudiée. La taille des grilles est ajustée à celle des électrodes.

Les mesures se font en 4 fils : c'est-à-dire que les mesures de courant et de tension sur chaque électrode sont séparées (comme indiqué sur le schéma III-1). Les fils de connexion sont soudés aux grilles, et sont en or pour le côté anodique et en platine de l'autre côté. De la pâte de verre (Schott 8422) assure l'étanchéité entre le compartiment anodique et la chambre cathodique. Le chargement mécanique sur la cellule est appliqué directement sur le diffuseur côté anodique à l'extérieur du four de façon à améliorer les contacts (~2 kg/cm²). Ce point est détaillé dans la partie 3-Protocole d'étude.

Un dispositif composé de débitmètres et d'électrovannes relié au réseau de gaz, permet d'alimenter chacune des deux chambres en air, oxygène, azote, hydrogène et/ou vapeur d'eau. Ces différents éléments sont pilotés sous RSVIEWSYSTEM *via* un automate Rockwell. Les données (débits, températures, tension et courant) sont enregistrées automatiquement toutes les secondes dans notre cas.

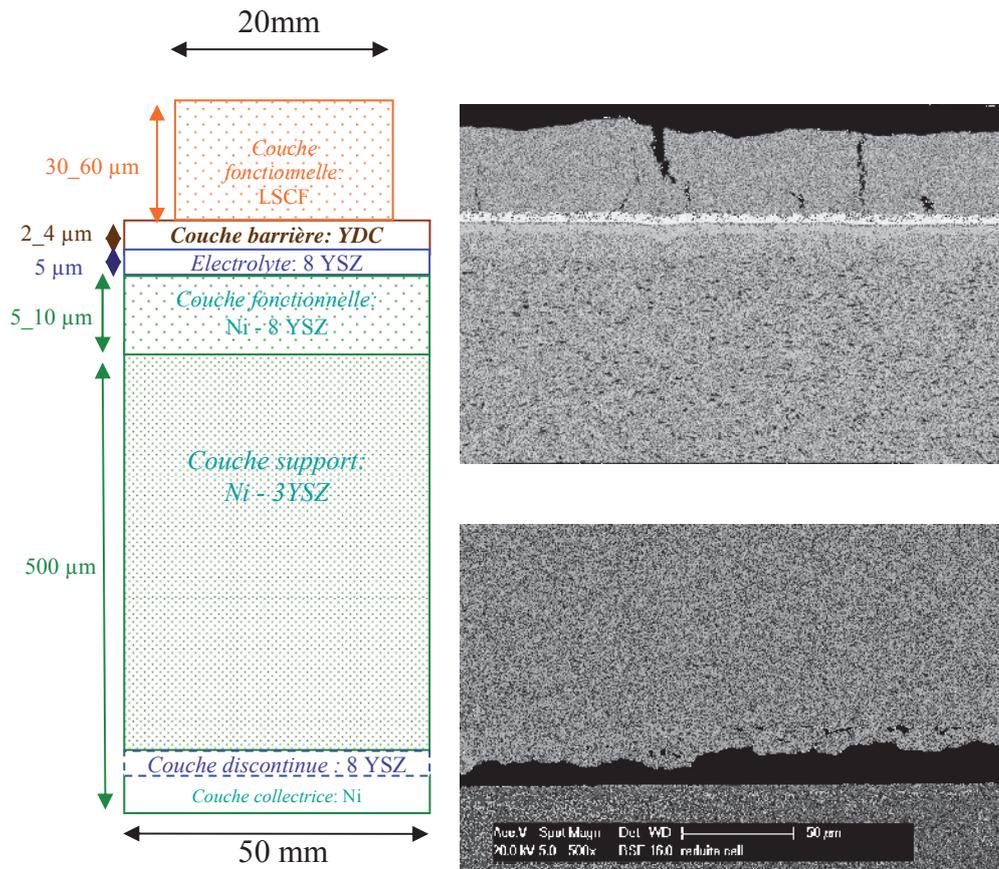
Différents thermocouples permettent de mesurer la température : l'un situé proche des résistances du four qui régule la température du four et l'autre inséré dans le support de la cellule. La température mesurée par ce dernier est considéré comme la « température de cellule ».

Une alimentation électrique de type Xantrex 33V-16A est utilisée pour fournir en continu le courant nécessaire à la cellule. Un potentiostat/galvanostat couplé à un analyseur de réponse en fréquence (Autolab FRA2-PGSTAT302N) est utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique (SIE).

2 Description de la cellule

La cellule étudiée est une monocellule commerciale à anode support ASC4 de chez HC Starck. Elle a été conçue pour fonctionner en mode SOFC mais est utilisée dans cette étude en mode EHT. Afin d'éviter toutes confusions entre anode et cathode, et étant donné que l'on travaille en EHT, la cellule est notée dans cette étude : cellule à cathode support (CSC4). La composition et l'architecture de la monocellule est décrite ci-après.

Son diamètre extérieur est égal à 50 mm et celui de l'électrode à oxygène est de 20 mm : soit une surface active de 3,14 cm².



Cellule H.C. Starck					
Anode :	Couche fonctionnelle	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	poreuse	~30_60 µm	Ø 20 mm
	Couche barrière	YDC	porosité fermée	~2_4 µm	Ø 50 mm
Electrolyte :	Electrolyte	8YSZ	dense	~5 µm	Ø 50 mm
Cathode :	Couche fonctionnelle	Ni-8YSZ	poreuse	~10 µm	Ø 50 mm
	Couche support	Ni-3YSZ	poreuse	~500 µm	Ø 50 mm
	Couche collectrice	Ni		~5 µm	Ø 50 mm

Figure III-2 : Schéma et micrographie MEB de la coupe polie de la cellule CSC4. Tableau de composition des couches de la cellule

Les matériaux d'électrodes et d'électrolyte sont les matériaux classiques des SOFC ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ /YDC/8YSZ/Ni-YSZ). Les micrographies MEB (tableau III-1) représentent l'ensemble des couches composant la cellule, en surface, en fractographie et en coupe polie après réduction du cermet.

Dans l'ordre du tableau III-1, sont représentées de haut en bas:

- L'électrode à oxygène: c'est une pérovskite de $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_{3\pm\delta}$ d'une cinquantaine de microns d'épaisseur. Sa non-stœchiométrie en oxygène lui confère la présence de lacunes (V_O) au sein de sa structure qui permet la diffusion des ions O^{2-} . Cette non-stœchiométrie anionique est compensée par une valence mixte des cations Co et Fe qui confère au matériau une conductivité électronique élevée. Cette pérovskite est donc à la fois conductrice ionique et électronique. Sa microstructure est poreuse, ce qui permet aux gaz de circuler facilement jusqu'à l'interface électrochimique.

- L'électrode à oxygène est séparée de l'électrolyte par une couche fine de cérine dopée à 8% environ à l'oxyde d'yttrium (YDC) afin d'éviter la formation de phases secondaires telles que les phases pyrochlore de zirconate de lanthane $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ou la phase pérovskite SrZrO_3 [Simner 2006, Tietz2006].

- L'électrolyte utilisé est un électrolyte constitué de zircone yttriée dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium (8YSZ) très fin ($5\mu\text{m}$). Sa faible épaisseur permet de minimiser les pertes ohmiques et sa structure dense permet de rester imperméable aux gaz.

- L'électrode à hydrogène est un cermet support de nickel et zircone yttriée noté Ni-YSZ. Il présente un gradient de composition. En effet, proche de l'interface avec l'électrolyte, la composition de la couche fonctionnelle est proche de celle de l'électrolyte, c'est un composite céramique-métal (cermet) de nickel et de zircone dopée à 8% molaire en oxyde d'yttrium (Ni-8YSZ) afin de rapprocher son coefficient d'expansion thermique de celui de l'électrolyte. La couche support est un cermet nickel et zircone dopée à 3% molaire en oxyde d'yttrium (Ni-3YSZ) permettant le support mécanique de la structure.

- Une couche discontinue de 8YSZ est insérée entre la couche de Ni et le cermet. Sa fonction serait le maintien mécanique de la cellule.

- Une couche fine de 3-5 μm de Ni pur permet le collectage du courant à la surface de l'électrode à hydrogène.

L'étude électrochimique fine de cette cellule est reprise au chapitre IV_Caractérisations électrochimiques de la cellule CSC4 à l'état initial.

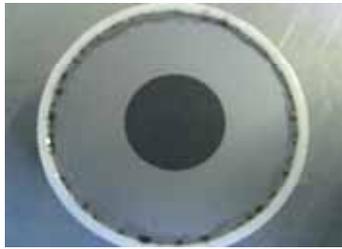
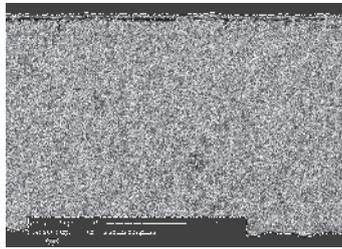
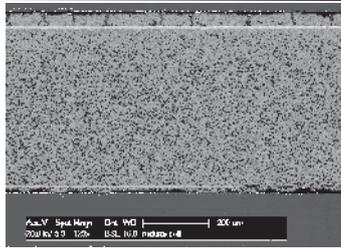
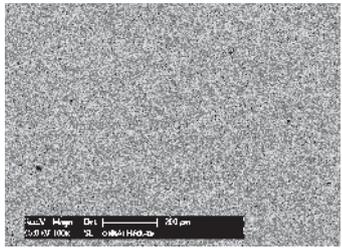
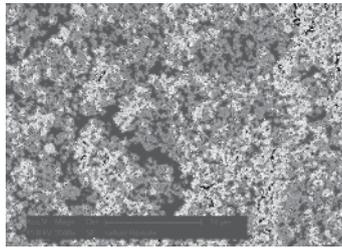
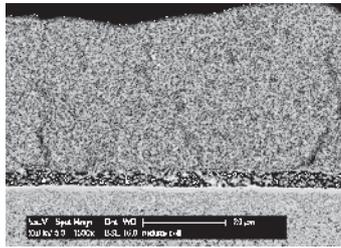
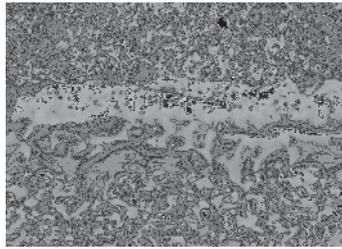
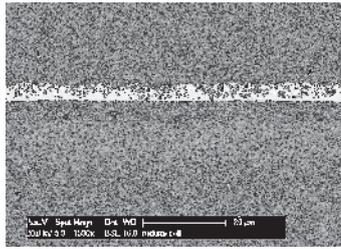
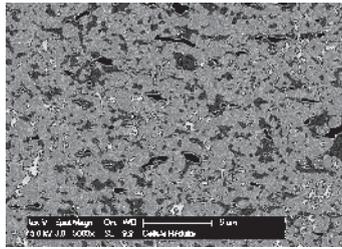
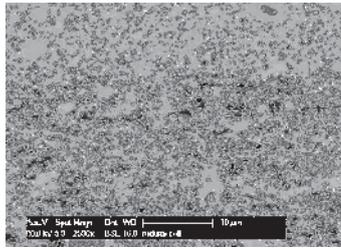
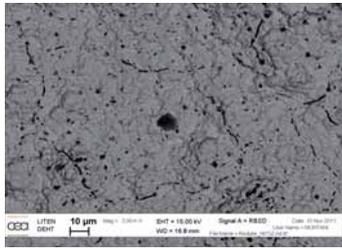
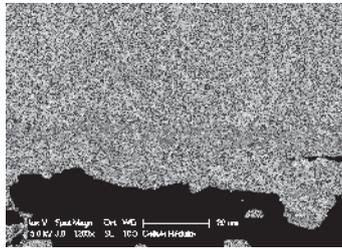
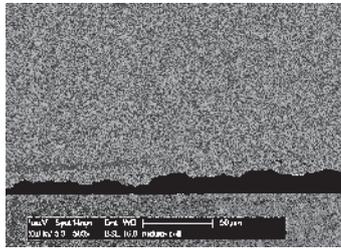
	Vue de surface	Fractographie	Coupe polie
Cellule complète			
Electrode à Oxygène $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$			
Couche barrière YDC + électrolyte 8YSZ			
Electrode à Hydrogène Ni-YSZ			
Renfort 8YSZ + Couche collectrice Ni			

Tableau III-1: Micrographies MEB en vue de surface, fractographie et coupe polie de la cellule CSC4 à l'état réduit

Afin d'illustrer les performances électrochimiques de ce type de cellules, la courbe intensité-potentielle est représentée sur la figure III-3, en fonctionnement EHT à 800°C, sous 90% d'H₂O et 10% d'H₂ côté cathodique et sous un balayage air côté anodique. Malgré l'apparition du courant limite de diffusion, ces cellules permettent d'atteindre des densités de courant élevées : -1 A/cm² à 1,3 V. Dans la partie linéaire de la courbe, à $i = -0,5$ A/cm² la pente de la courbe ou l'Area Specific Resistance (ASR) est de l'ordre de 0,36 Ω.cm² et le taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène est de 34%. Par comparaison, des cellules à électrode hydrogène support de type LSM/YSZ/Ni-YSZ support présentent des ASRs dans la partie linéaire de 0,42 Ω.cm² à 800°C sous 93% H₂O/ 7% H₂ [Brisse2008].

Les performances de la cellule CSC4 sont également représentées en fonctionnement SOFC à 800°C, avec 97% H₂-3% H₂O côté électrode à hydrogène et une alimentation en air côté électrode à oxygène (figure III-3). Dans la partie linéaire proche de 800 mV, l'ASR est de 0,32 Ω.cm² et le taux d'utilisation de 31,5%. Dans ces conditions opératoires, on constate que le courant limite observé en SOFC apparaît un peu plus tard (à un taux d'utilisation de 76%).

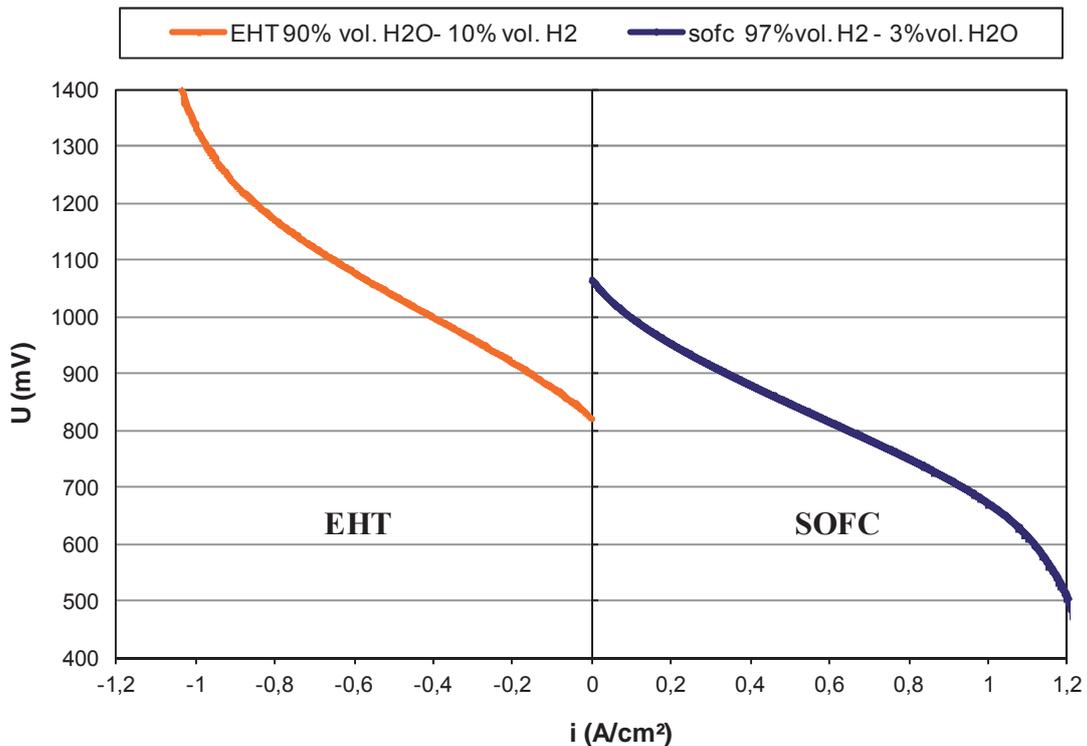


Figure III-3 : Courbe intensité-potentielle de la cellule CSC4 en EHT à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, et en SOFC à 800°C sous 97% H₂ - 3% H₂O côté cathodique et 400% vol. air côté anodique, débits d'entrée dans le compartiment H₂ =12 NmL/min/cm²

Dès le début de la thèse en 2009, lors du choix de la cellule, la CSC4 a été sélectionnée pour ses bonnes performances électrochimiques même si un courant limite apparaît pour des taux de conversion en EHT (et d'utilisation en SOFC) inférieurs à 100% pour ces conditions opératoires.

3 Protocole d'étude

3.1 Protocole de démarrage

Avant de réaliser les mesures électrochimiques, il est nécessaire de procéder à 4 étapes incontournables :

- le traitement thermique de la pâte de verre permettant l'étanchéité de la cellule sur le support céramique
- la réduction du cermet : passage de NiO-YSZ à Ni-YSZ
- l'optimisation des contacts par ajout de charges adaptées sur la cellule
- et le conditionnement électrochimique initial en mode EHT.

Ces 4 étapes sont représentées sur le schéma ci-dessous.

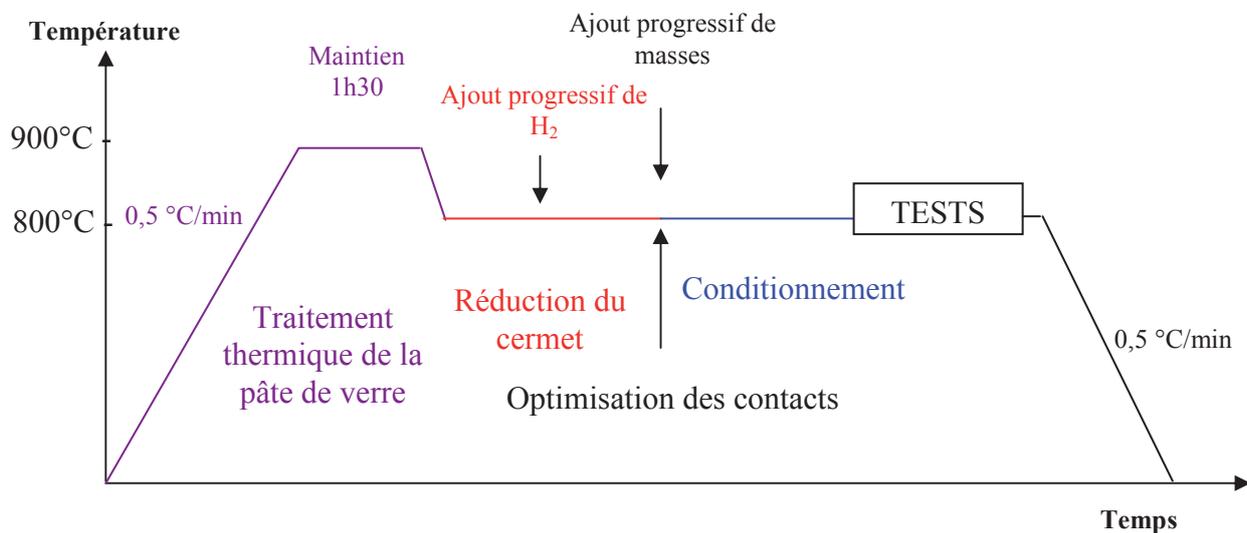


Figure III-4 : Protocole de démarrage de la cellule

Le traitement thermique de la pâte de verre :

Pour que la pâte de verre (Schott 8422) joue son rôle de joint d'étanchéité entre les deux chambres, il est nécessaire de réaliser un traitement thermique de scellement à haute température (1h30 à 900 °C).

Afin d'éviter les endommagements liés à des différences de coefficients de dilatation (au sein de la cellule et avec les différents matériaux du montage), les vitesses de rampe de montée et descente en température sont lentes (0,5 °C/min). Le chauffage jusqu'à 900 °C est réalisé en imposant un léger balayage d'air côté électrode à oxygène et un léger balayage d'azote côté électrode à hydrogène. Après le palier, la température est abaissée à la température de travail, c'est-à-dire 800 °C avec une vitesse de 0,5 °C/min.

On procède ensuite à l'étape de réduction de l'électrode à hydrogène.

Réduction du cermet :

Pour procéder à la réduction du cermet (de NiO-YSZ à Ni-YSZ), il est nécessaire de passer à haute température en atmosphère suffisamment réductrice. Pour cela, la proportion d'H₂ est progressivement augmentée du côté cathodique, jusqu'à être sous hydrogène pur. Le passage de NiO à Ni entraîne une diminution de volume [Faes2009] et une augmentation de la porosité de l'électrode (Figure III-5). A l'échelle macroscopique, la variation de volume n'est pas visible grâce au réseau YSZ qui reste intact [Waldbillig2005a]. Cette étape incontournable au bon fonctionnement de la cellule permet d'assurer la conduction électronique de la cellule *via* un réseau de particules de Ni percolant.

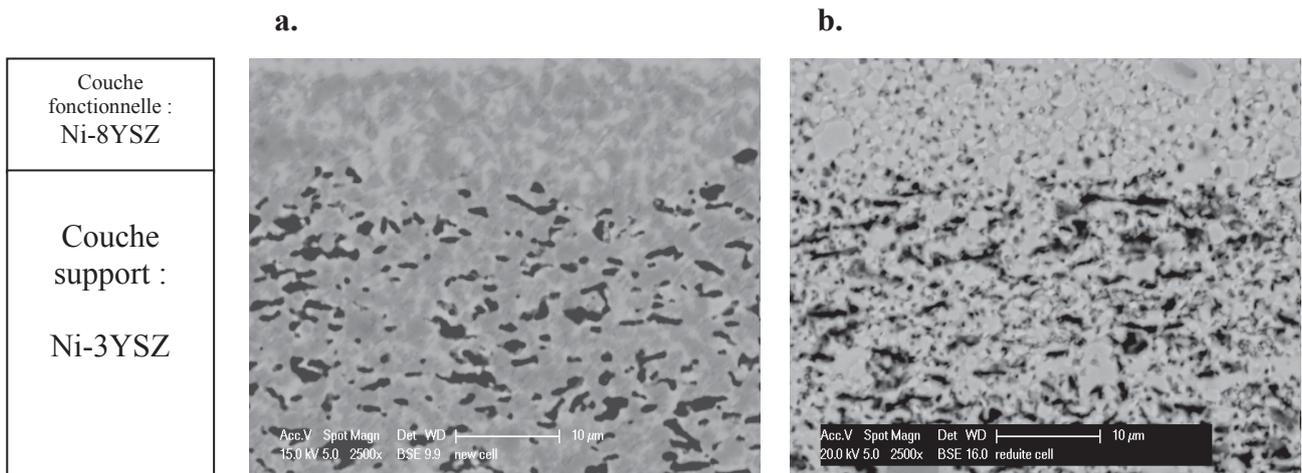


Figure III-5 : Micrographies MEB, (BSE x2500) du cermet d'une cellule a). à l'état initial, non réduite et b). après réduction

Optimisation des contacts :

Dans cette étape, les gaz utilisés sont un mélange 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et un balayage air côté électrode à oxygène. Le débit total du mélange H₂O- H₂ est fixé à 12 Nml/min/cm². Un débit d'hydrogène de 10% vol. est présent afin d'éviter la réoxydation du cermet lors des maintiens en circuit ouvert (courant nul).

Un effort de compression par ajouts de masses sur le diffuseur du compartiment anodique est appliqué afin d'améliorer les contacts cellule/grilles collectrices. Les masses totales ajoutées sont de l'ordre de 2 kg.cm⁻². L'ajout des masses est arrêté lorsque la tension ne s'améliore plus et quand les diagrammes SIE se stabilisent. Sur la figure III-6 sont représentés les différents diagrammes SIE à chaque poids ajouté sous faible courant ($i = -0,1$ A/cm²). Plus la force de compression est importante, plus la résistance série mais aussi la résistance de polarisation s'améliorent, jusqu'à atteindre un palier correspondant à une pression appliquée optimale. Il n'est alors plus utile d'augmenter la pression, celle-ci n'améliorant plus les résistances mais risquant d'endommager la cellule.

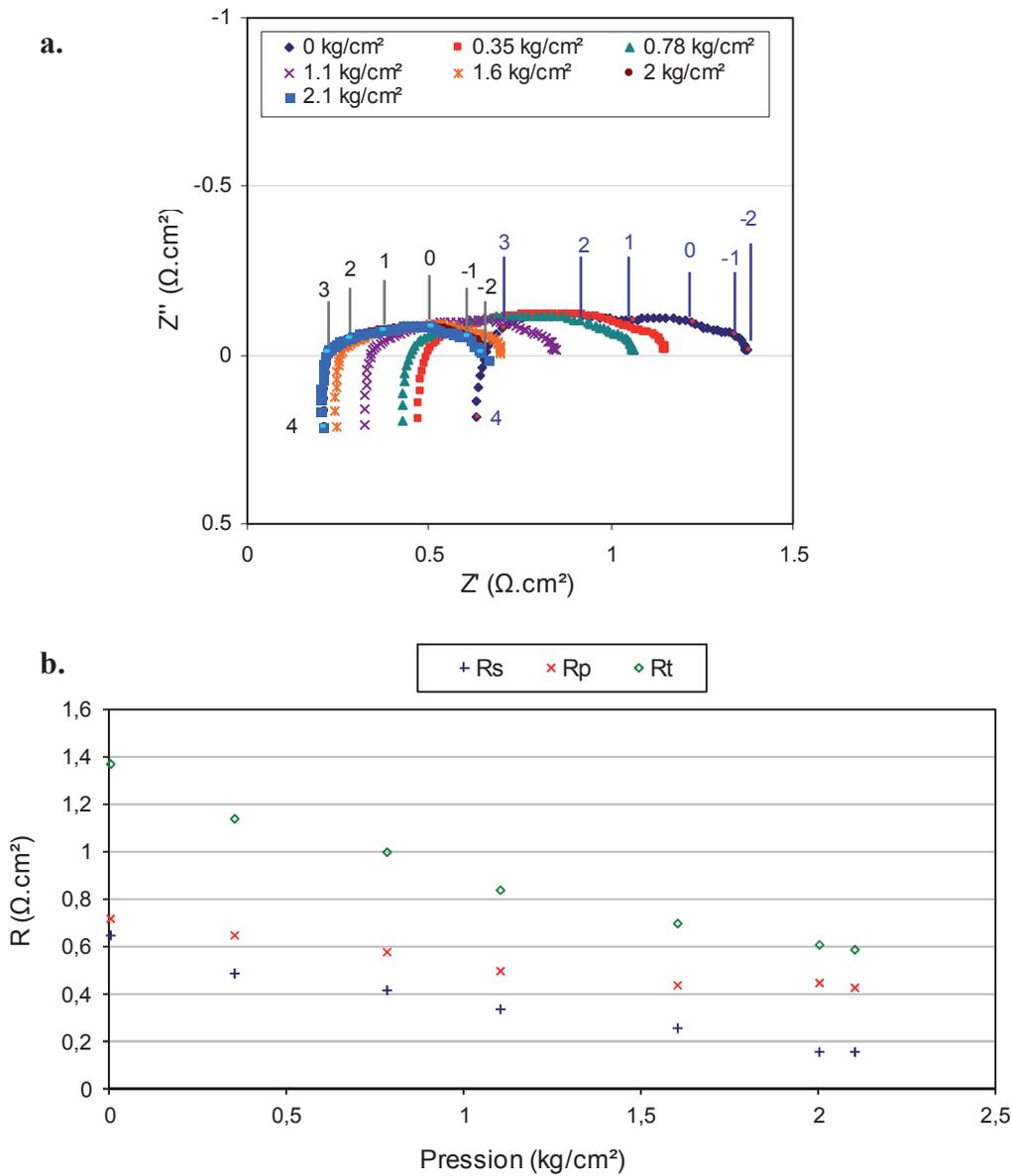


Figure III-6 : a) Evolution des diagrammes d'impédances lors de l'optimisation des contacts à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% air côté anodique à $i=-0,1 \text{ A/cm}^2$, débits cathodique/anodique d'entrée=12 Nml/min/cm²
 b) Evolution des résistances série R_s , de polarisation R_p et totale R_t en fonction de la charge appliquée; la définition des résistances R_s , R_p et R_t est donnée au paragraphe 4.1.2.3

En améliorant les contacts électriques, la surface et le volume actif de la cellule augmentent. C'est pour cette raison qu'à la fois la résistance de polarisation et la résistance série s'améliorent. Cette étape est très importante puisque les valeurs de résistances peuvent être divisées par deux, ce qui a un effet direct sur les performances de la cellule.

Conditionnement :

Une fois l'optimisation électrique effectuée, la cellule est polarisée sous faible courant à 800°C avec les mêmes débits de gaz. Le conditionnement se déroule entre 12 et 24 heures. Durant cette période, les différents phénomènes électrochimiques de fonctionnement se mettent en place, et la tension s'améliore (diminution) légèrement jusqu'à se stabiliser à une valeur fixe. Un exemple de conditionnement à $i=-0,6\text{A/cm}^2$ est représenté figure III-7.

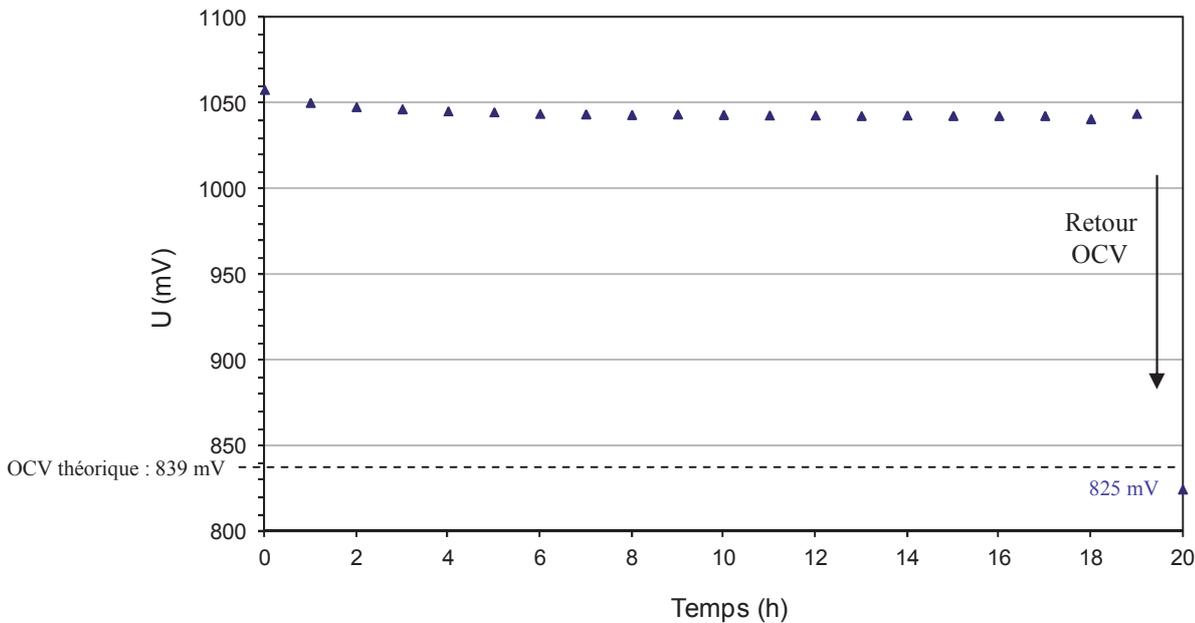


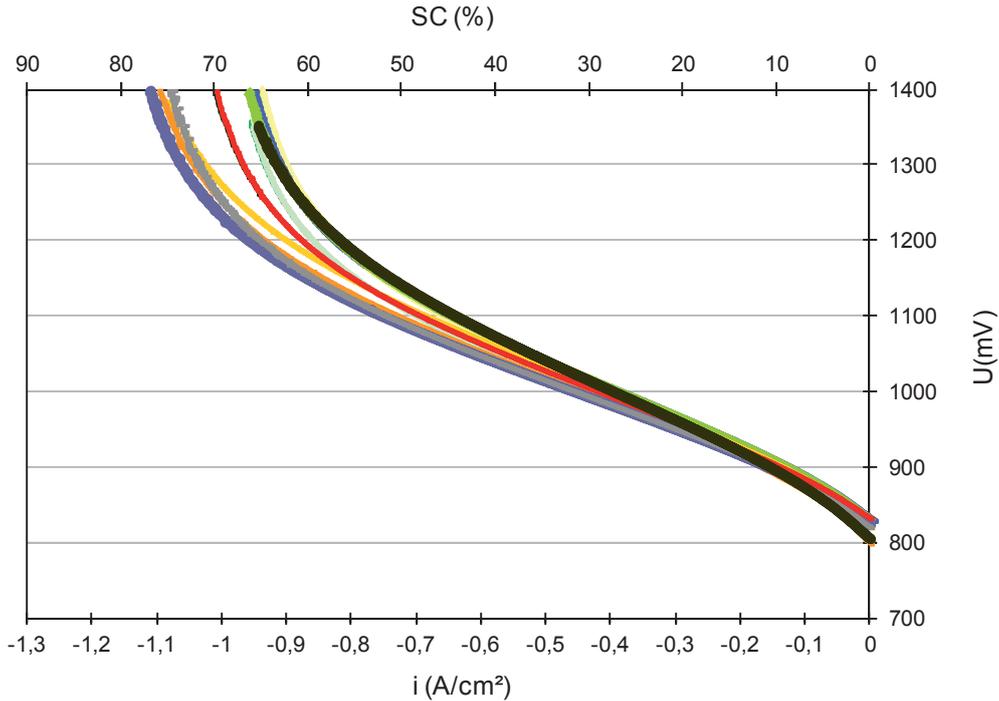
Figure III-7 : Suivi de la tension lors du conditionnement à 800°C, sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% air côté anodique à $i=-0,6\text{ A/cm}^2$, débits cathodique/anodique d'entrée=12 Nml/min/cm²

Ensuite, un retour à l'OCV permet de vérifier l'étanchéité du montage. A 800°C dans ces conditions gaz, l'OCV théorique est de 839 mV. Une tension de cellule différente de cette valeur peut indiquer la présence d'une fuite.

Si l'OCV est correct (c'est-à-dire moins de 5% d'erreur), on procède aux différentes mesures électrochimiques détaillées ci-après.

3.2 Performances initiales

Avant de commencer un essai de durabilité, des mesures électrochimiques préliminaires sont effectuées afin de vérifier les performances initiales de la cellule. Pour cela, une courbe i - V est mesurée dans les conditions de références à 800°C, 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, et balayage air côté anodique. Les débits cathodique/anodique d'entrée valent 12 NmL/min/cm². Ci-dessous sont représentées les caractéristiques initiales de différentes cellules testées.



Cellule	OCV mV	i à 1.1V mA.cm ⁻²	SC à 1.1V %	ASR à 1.1V Ohm.cm ²
a	833	702	49	0,46
b	814	643	44	0,49
c	832	692	48	0,53
d	829	668	46	0,46
e	831	643	44	0,44
f	799	728	50	0,39
g	828	685	47	0,39
h	824	753	52	0,39
i	821	744	51	0,40
j	832	694	48	0,42
k	805	640	44	0,46
Moyenne	823	690	48	0,44
Ecart type à la valeur moyenne (%)	3	9	8	20

Figure III-8 : Courbes i-V et données expérimentales des différentes mono cellules testées dans les conditions initiales à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% air côté anodique, débits cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

Toutes les tensions en circuit ouvert sont proches de l'OCV théorique : $U = 839$ mV laissant supposer une bonne étanchéité entre les deux chambres. L'écart-type sur l'ASR à 1,1 V entre chaque cellule ne dépasse pas les 20%. Ces écarts peuvent provenir de nombreux facteurs : des cellules elles-mêmes, du banc et de l'expérimentateur. Afin de pouvoir comparer de manière fiable les essais de durabilité, les cellules présentant des performances initiales trop différentes (plus de 20% d'erreur sur l'intensité) ne sont pas considérées.

Sur toutes les cellules, le courant limite (une augmentation de la tension importante pour une faible variation de i) arrive prématurément empêchant pour certaines cellules d'atteindre -1 A/cm^2 . Ce point sera détaillé au chapitre suivant.

L'étude de durabilité peut alors commencer. Pour cette étude, deux types d'essai ont été réalisés : les études séquentielles (un paramètre de fonctionnement est modifié toutes les 200 heures) et les études en conditions stationnaires (aucun paramètre n'est modifié). La durée des essais est fixée à 1000 heures dans chaque cas.

3.3 Les études séquentielles

Les mesures en mode séquentiel permettent d'étudier l'influence d'un paramètre de fonctionnement sur la durabilité d'une cellule dans un temps limité. L'influence du paramètre à étudier se fait sur différents paliers de fonctionnement d'une durée choisie (ici de 200h chacun). Au début et à la fin de chaque palier, une courbe i - V et des mesures par spectroscopie d'impédance SIE (détaillés au paragraphe 4. Mesures électrochimiques) sont réalisées. La température, les débits de gaz, la tension et l'intensité sont enregistrées toutes les secondes pendant toute la durée de l'essai.

La cellule ayant subi diverses conditions de fonctionnement n'est pas analysée au microscope électronique à balayage (MEB) après refroidissement. Ces essais présentent l'intérêt d'une comparaison directe de l'effet d'un paramètre sur la durabilité, toutes choses égales par ailleurs. On s'affranchit en particulier de la variabilité entre cellules et montage.

3.4 Les études longue durée en conditions stationnaires

Ces études permettent de suivre l'évolution des performances de la cellule dans les mêmes conditions de fonctionnement pendant 1000 heures. Au début de l'essai une courbe i - V et des diagrammes SIE (détaillés au point IV.4. Mesures électrochimiques) sont réalisés dans les conditions de gaz de l'étude considérée. Ensuite, la cellule est placée en fonctionnement stationnaire. La température, les débits de gaz, la tension et l'intensité sont enregistrées pendant toute la durée de l'essai. Puis toutes les 200 heures, la cellule est replacée en circuit ouvert (OCV) et les mesures i - V et SIE sont réitérées. Après 1000 heures de fonctionnement, la cellule est refroidie selon le protocole de refroidissement afin d'être ensuite observée par différentes techniques d'analyses *ex situ*.

3.5 Refroidissement de la cellule

A la fin de l'essai, les masses appliquées sur les collecteurs sont enlevées et la cellule est refroidie jusqu'à température ambiante à une vitesse de $0,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Lors de cette étape, le balayage gaz est de l'azote hydrogéné ($3\% \text{ H}_2$) côté électrode à hydrogène, et de l'air est envoyé côté électrode à oxygène. Ces conditions de refroidissement ont pour but de ne pas oxyder le cermet et de figer l'état final afin de réaliser les caractérisations post-tests.

4 Mesures électrochimiques

4.1 Mesures des performances

4.1.1 Mesures en courant continu : caractéristiques i-V

4.1.1.1 Protocole de mesures

Les mesures en courant continu permettent d'obtenir la courbe de polarisation représentant la tension de la cellule en fonction de la densité de courant (nommée aussi courbe i-V). Cette courbe caractérise les performances électrochimiques de la cellule testée. Les mesures sont effectuées en mode galvanostatique, c'est-à-dire que le courant est imposé et la tension mesurée aux bornes de la cellule. Pour cela deux techniques peuvent être utilisées : les mesures en mode « statique » ou en mode « dynamique ».

- en mode statique, le courant est imposé en palier. Cette technique laisse le temps nécessaire au système de se stabiliser.

- en mode dynamique, le courant est imposé en rampe.

Ci-dessous (figure III-9) sont représentées les différentes courbes iV obtenues en mode statique avec des paliers de 20s et en mode dynamique à une vitesse de rampe de 1, 10 et 50 mA/s.

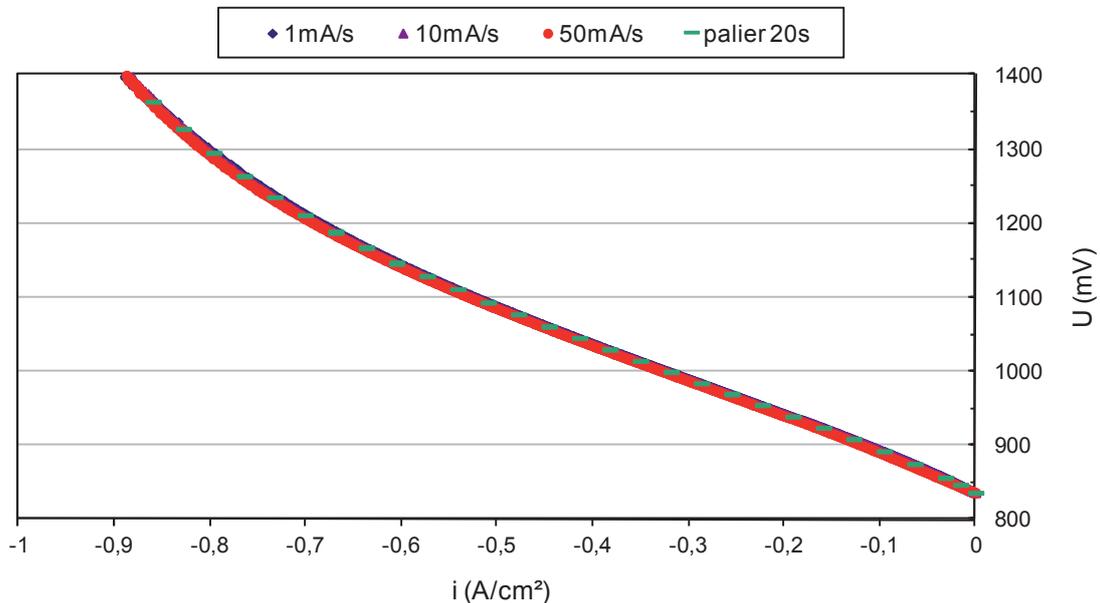


Figure III-9 : Courbes i-V réalisées en mode statique et dynamique (1, 10 et 50 mA/s)

Que ce soit en mode statique ou dynamique, les courbes intensité-potentiel (i-V) sont superposées : le système est donc considéré comme suffisamment stable.

Par la suite, le mode dynamique à une vitesse de 10 mA/s sera utilisé car c'est un bon compromis entre rapidité et stabilité des mesures. Afin de ne pas détériorer la cellule, la tension maximale atteinte est fixée à 1,4 V. Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode à oxygène, c'est-à-dire $S=3,14\text{cm}^2$; l'abscisse des graphes est donc une densité de courant.

4.1.1.2 Indicateurs de performances

Différents indicateurs de performances des cellules peuvent être considérés.

- Le premier indicateur de performance est la densité de courant (i) à une tension donnée. Les tensions fréquemment employées comme référence sont soit l'OCV, soit 1,1 V qui correspond généralement à la partie linéaire ou bien 1,28 V qui correspond au point autotherme à 800 °C.
- Un autre indicateur de performance est la pente de la courbe i-V à un point de fonctionnement appelée aussi ASR (en anglais : Area Specific Resistance).

$$ASR = \frac{dU}{di} \text{ exprimée en } \Omega.\text{cm}^2 \quad \text{Eq. III.1}$$

L'ASR représente la résistance totale de la cellule à un point de fonctionnement rapportée à une surface de travail. Les mesures sont souvent prises à l'OCV et aux points de fonctionnement à 1,1 V et à 1,3 V pour les mêmes raisons que précédemment.

Le problème est de définir la largeur du domaine linéaire autour du point considéré. Dans cette étude l'ASR est déterminée sur un intervalle de densité de courant de $\pm 50 \text{ mA/cm}^2$ autour de la densité de courant du point de mesure.

- Un autre indicateur, caractéristique du point de fonctionnement est le taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène (SC). C'est le rapport du débit d'hydrogène produit ($d_{H2_produit}$) sur le débit d'eau entrant ($d_{H2O_entrée}$).

$$SC(\%) = 100 \times \frac{d_{H2_produit}}{d_{H2O_entrée}} \quad \text{Eq.III. 2}$$

D'après la loi de Faraday, et en considérant un rendement faradique de 100%, on obtient le débit d'hydrogène produit $d_{H2_produit}$ en mol/s/cm² à l'aide de la relation :

$$d_{H2_produit} = \frac{i}{n \times F} \text{ (mol/s/cm}^2\text{)} \quad \text{Eq.III.3}$$

L'équation III.2 donne alors l'équation III.4 :

$$SC(\%) = 100 \times \frac{i}{n \times F \times d_{H_2O_entrée} \text{ (mol/s/cm}^2\text{)}} \quad \text{Eq. III.4}$$

Ainsi le taux de conversion (SC) est proportionnel à l'intensité et inversement proportionnel au débit d'entrée d'eau.

4.1.2 Caractérisation SIE (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique)

4.1.2.1 Principe de la technique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique de mesures électrochimiques qui permet d'étudier le comportement de la cellule en régime stationnaire. Elle est complémentaire aux mesures en courant continu et permet de suivre la réponse électrochimique de la cellule *in situ* durant l'essai.

La SIE est une technique qui permet de séparer et d'identifier les contributions élémentaires associées aux différentes interfaces et aux différents processus mis en jeu lors du fonctionnement d'une cellule. Celle-ci consiste à perturber le système autour d'un point de fonctionnement stationnaire par un signal de faible amplitude et de mesurer sa réponse. Dans le cas d'une perturbation du courant de la cellule, son principe consiste à imposer au système stable un courant sinusoïdal ($I=I_0 \exp(i\omega t)$) d'amplitude constante et de fréquence $f=\omega/2\pi$, et de mesurer la tension résultante $U=U_0 \exp(i\omega t + \varphi)$. En supposant que le système est dans son domaine de réponse linéaire, l'impédance complexe $Z(\omega)$ se définit alors comme le rapport entre ces 2 grandeurs complexes :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0}{I_0} \exp^{i\varphi(\omega)} = |\underline{Z}(\omega)| \exp^{i\varphi(\omega)} = \text{Re}\{\underline{Z}(\omega)\} + i \text{Im}\{\underline{Z}(\omega)\} = Z' + iZ'' \quad \text{Eq.III.5}$$

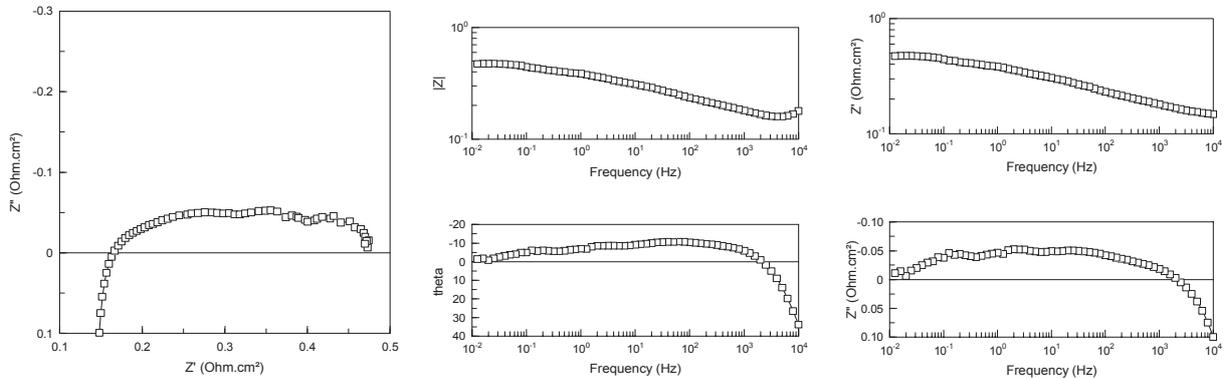
$Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut caractériser en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes grâce à ses parties réelle (Z') et imaginaire (Z'').

4.1.2.2 Représentations graphiques de l'impédance d'une cellule

Il existe différents modes de représentations graphiques des données d'impédance électrochimique. La représentation la plus connue est celle proposée dans le plan de Nyquist : la partie imaginaire ($-Z''$) est reportée en fonction de la partie réelle (Z') dans un repère orthonormé. (Figure III-10-a). Il existe également la représentation de Bode qui présente le module de l'impédance ($|Z|$) et le déphasage (φ) en fonction de la fréquence f . L'échelle utilisée est alors logarithmique (Figure III-10-b).

Une autre représentation utilisée dans cette étude consiste à représenter Z'' ou Z' en fonction de la fréquence (sur une échelle logarithmique en abscisse) (Figure III-10-c).

Toutes ces représentations sont complémentaires les unes aux autres. Le choix de la représentation se fait suivant le type d'informations recherchées et les « préférences des utilisateurs ».



a- Représentation de Nyquist

b- Diagramme de Bode

c- Z' et $Z'' = f(\text{Log } f)$

Figure III-10 : Différentes représentations des mesures SIE

4.1.2.3 Modélisation des cellules à l'aide de circuits électriques équivalents

Durant le fonctionnement de la cellule, différents phénomènes physico-chimiques et électrochimiques se déroulent au sein de l'électrolyte et aux interfaces électrodes/électrolyte, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système à un pseudo équilibre. Les différentes réponses résistives, capacitives et inductives de ces phénomènes se produisant au sein de la cellule peuvent être modélisées à l'aide de circuits électriques équivalents. Les composants électriques utilisés, branchés en série ou en parallèle, représentant un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour simuler les diagrammes expérimentaux afin d'analyser le comportement électrochimique de la cellule étudiée. Cette analogie avec un circuit électrique suppose la simplification selon laquelle les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres. Les composants utilisés dans la construction de ces circuits équivalents sont pour la plupart identiques à de véritables composants électriques comme la résistance R , la capacité C ou l'inductance L . D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg (si contrôle diffusionnel) ou le CPE (Constant Phase Element si comportement non idéal). La manière dont sont associés chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle; ils doivent suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Prenons le cas simple du circuit équivalent représenté Figure III-11. Dans le plan de Nyquist, le diagramme d'impédance équivalent est représenté par un demi-cercle (figure III-11 ci-dessous).

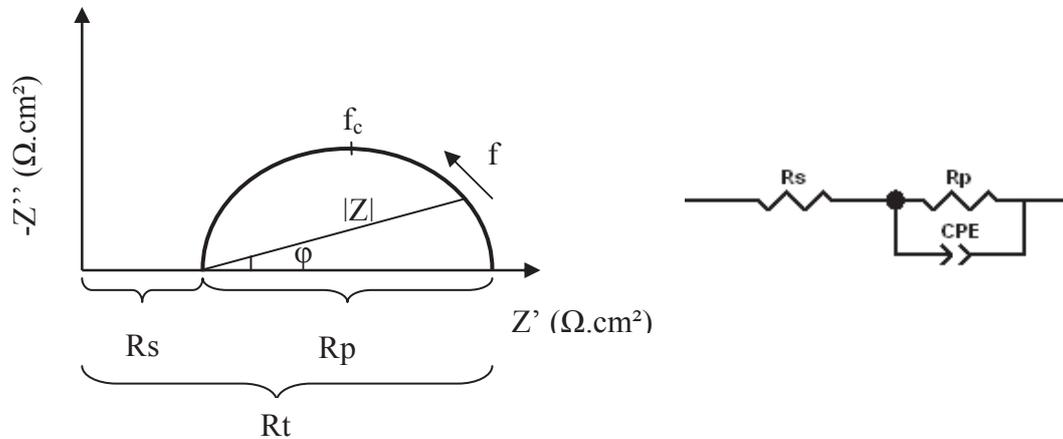


Figure III-11 : Circuit électrique équivalent à un demi-cercle dans le plan de Nyquist

La résistance série, R_s , correspond à l'intersection du diagramme aux hautes fréquences avec l'axe des réels et modélise les pertes ohmiques. La résistance totale du système est représentée par R_t , et correspond à l'intersection aux basses fréquences avec l'axe des réels. La résistance de polarisation R_p est associée en parallèle avec un CPE (Constant Phase Element) afin de décrire le demi-cercle observé. Les trois résistances suivent la relation :

$$R_t = R_s + R_p \quad \text{Eq. III.6}$$

Dans cette étude, pour tenir compte du comportement non idéal de l'électrode (hétérogénéité des propriétés du matériau), un élément de type CPE est préconisé plutôt qu'une simple capacité (C). Cette inhomogénéité se traduit par un angle β de décentrage du demi-cercle par rapport à l'axe des réels. L'impédance d'un élément CPE se décompose en deux termes : Q le coefficient attribué à l'effet de type capacitif et n le facteur de décentrage qui traduit l'importance de la déviation par rapport à un système idéal (l'angle de décentrage du cercle β vaut $(1-n)\pi/2$ en radians).

Dans le cas où il n'y a pas de décentrage de l'arc, n est égale à l'unité et le CPE peut être assimilé à une capacité.

La détermination de Q et n permet ainsi d'obtenir la fréquence de coupure f_c , définie par la relation :

$$f_c = \frac{1}{2\pi(RQ)^{1/n}} \quad \text{Eq. III.7}$$

Cette fréquence représente la fréquence au sommet des arcs de cercle ; elle est une caractéristique de chaque phénomène.

L'ensemble de cette modélisation a été réalisé à l'aide du logiciel ZView.

Les mesures électrochimiques par SIE donnent des informations sur les pertes ohmiques et de polarisation, ce qui est très utile pour évaluer les étapes cinétiquement limitantes, et leurs évolution au cours du temps. En général, une augmentation de la résistance ohmique traduit une perte de conductivité de l'électrolyte et/ou une augmentation de la résistance de contact. La résistance de polarisation dépend quant à elle du nombre de sites actifs, de la composition gaz près des sites actifs et de la cinétique des réactions électrochimiques.

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un analyseur en fréquence FRA2-PGSTAT302N. La gamme de fréquence choisie pour les mesures va de 10^4 à 10^{-2} Hz. La stabilité de la réponse a été vérifiée par des mesures réalisées lors de balayages à fréquences croissantes et décroissantes, qui se sont révélées identiques. L'amplitude du signal alternatif de courant Δi utilisé pour la CSC4 est fixé à 50 mA pour la plupart des mesures. Toutefois, pour les mesures à des densités de courant supérieures à $-0,8 \text{ A/cm}^2$, cette amplitude a été abaissée à 20 mA. Pour l'étude des points de fonctionnement supérieurs à 2 A, le booster 10A a été utilisé. Les résistances totales issues des mesures par SIE ont été comparées aux mesures ASR issues des courbes i - V aux différents points de fonctionnement. Une bonne adéquation entre les deux types de mesures a été obtenue.

4.2 Protocole d'étude de la durabilité des cellules

La méthode choisie dans cette étude pour quantifier et caractériser la dégradation de la cellule repose sur des caractérisations électrochimiques, c'est-à-dire basées sur des mesures *in situ* des caractéristiques courant, tension et impédance de la cellule en fonctionnement.

4.2.1 Quantification de la dégradation à partir de la tension

La définition et le choix de grandeurs pertinentes pour quantifier la dégradation sont délicats.

- On peut ainsi définir le *taux de dégradation absolu instantané* $v(t)$ de la tension pour un essai de durabilité à courant constant i comme la dérivée de la tension U en fonction du temps:

$$v(t) = \frac{d(U(i,t))}{dt} \text{ en mV/h} \quad \text{Eq. III.8}$$

avec $U(i, t)$ la tension de la cellule au temps t , sous courant i .

Cette notation est utilisée pour décrire précisément à chaque instant l'évolution de la tension au cours du temps et est souvent extrapolée à 1000 heures. Elle nécessite de connaître la tension à chaque instant t . Un exemple de calcul de ce taux est proposé à la figure III-12.

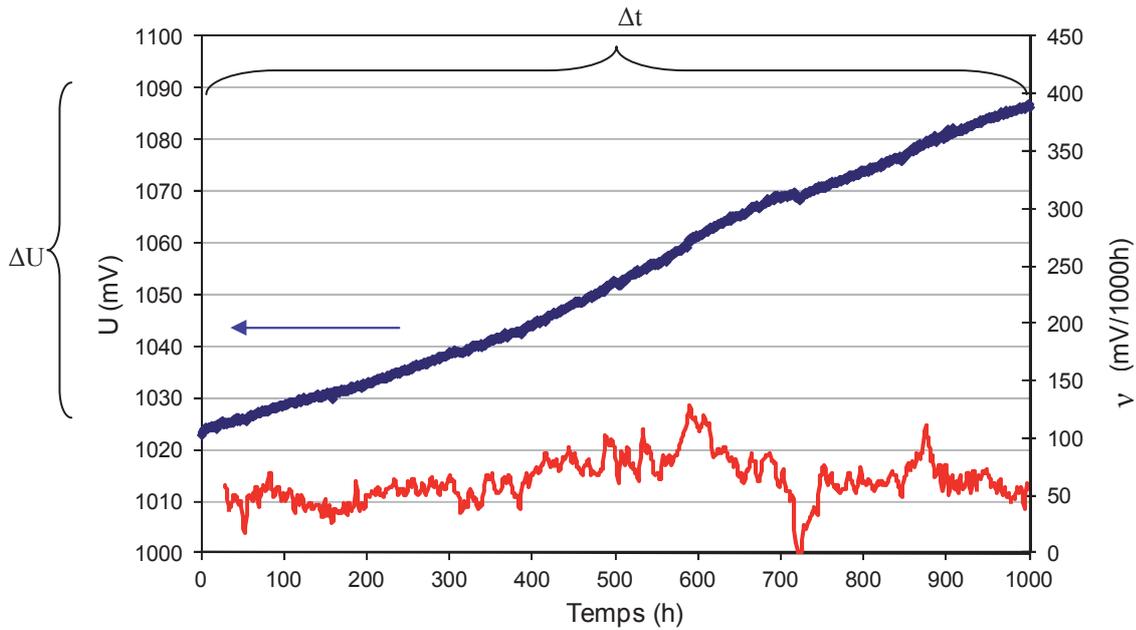


Figure III-12: Suivi de la tension et du taux de dégradation absolu instantané lors d'une étude en conditions stationnaires à $i=-0.5A/cm^2$ à $800^{\circ}C$, 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% Air côté anodique

- Dans la littérature, on utilise le *taux de dégradation absolu moyen* \bar{v} calculé entre deux temps t et t_0 .

$$\bar{v} = \frac{U(i,t) - U(i,t_0)}{t - t_0} = \frac{\Delta U}{\Delta t} \text{ en mV/h} \quad \text{Eq. III.9}$$

avec $U(i,t_0)$ la tension initiale sous courant i .

Cette simplification sous-entend la linéarisation de la tension entre t et t_0 [Vinke2007]. Ce taux est généralement rapporté à 1000 heures de fonctionnement : on parle alors de dégradation de la tension ΔU en mV/ 1000h. Cette notation sera utilisée dans la suite de cette étude. Elle présente l'avantage de donner une unique valeur de taux de dégradation pour l'intervalle de temps considéré ($t-t_0$). Dans l'étude présentée à la figure III-12, on obtient $\Delta U=63 \text{ mV}/1000\text{h}$.

Les valeurs des taux de dégradation instantané et moyen peuvent différer au cours du temps à cause justement de la non-linéarité du comportement de la cellule.

- En normalisant par rapport à la tension initiale, un nouveau terme tenant compte des performances initiales est introduit : le *taux de dégradation normalisé moyen* (ou encore *dr* : *degradation rate*) :

$$dr = \frac{U(i,t) - U(i,t_0)}{U(i,t_0) \times (t - t_0)} \times 100 = \frac{\Delta U \times 100}{\Delta t \times U(i,t_0)} \text{ en \% / h} \quad \text{Eq.III.10}$$

Ces taux de dégradation de la tension normalisés sont généralement rapportés à 1000 heures de fonctionnement, et sont exprimés en % / 1000h

Cela dit, cette notation est délicate, car le fait de normaliser par la tension initiale peut engendrer des erreurs d'analyses. Mathématiquement, cette notation est défavorable aux tests réalisés à basse tension (ou basse intensité) : en effet, une cellule ayant de meilleures performances aura une tension plus faible et pour une même augmentation de tension, son taux de dégradation normalisé sera plus grand. Cela prouve la difficulté de comparer des tests de durabilité réalisés dans des conditions opératoires différentes. Etant très utilisé dans la littérature [Gemmen2008], ce taux de dégradation sera utilisé dans ce manuscrit à titre indicatif.

4.2.2 Quantification de la dégradation à partir de l'intensité

Pour les essais pilotés en tension, l'évolution de l'intensité au cours du temps est un paramètre permettant d'évaluer la vitesse de dégradation des performances de la cellule (voir figure III-13). De façon similaire à la tension, on retrouve :

- le *taux de dégradation absolu instantané* $v(t)$ de la densité de courant :

$$v(t) = \frac{d(i(U,t))}{dt} \text{ en (A/cm}^2\text{)/h} \quad \text{Eq. III.11}$$

avec $i(U,t)$ la densité de courant de la cellule au temps t , à la tension U .

Rapporté à 1000 heures il s'exprime en $(\text{mA/cm}^2) / 1000\text{h}$. Ce taux est représenté ci-dessous à la figure III-13.

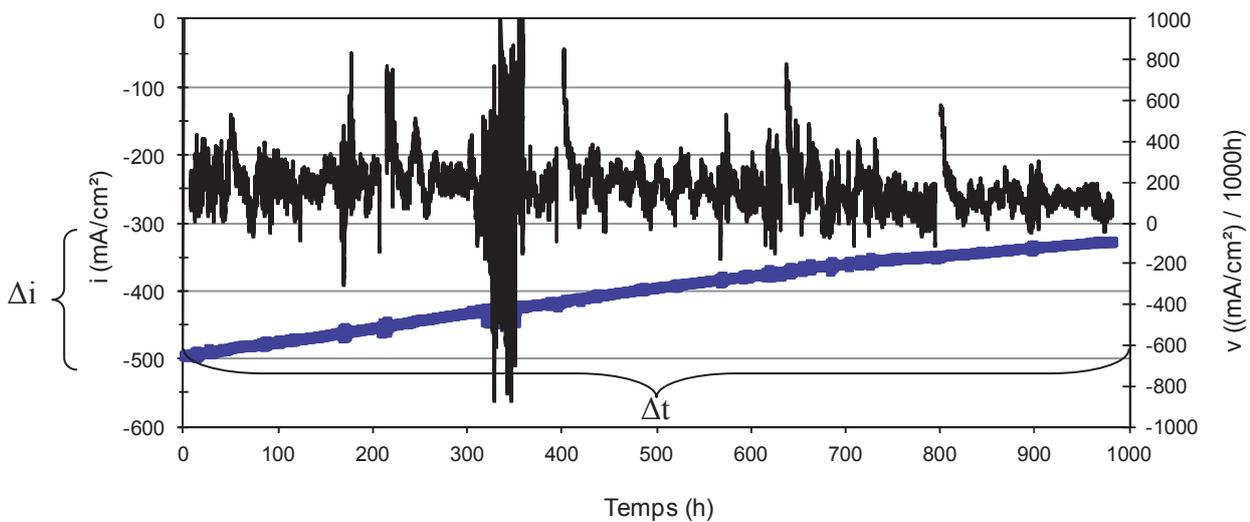


Figure III-13 : Suivi temporel de l'intensité et du taux de dégradation absolu instantané lors d'un essai en condition stationnaire à $U=1036\text{mV}$ à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté cathodique

-le *taux de dégradation absolu moyen* \bar{v} calculé entre deux temps t et t_0 :

$$\bar{v} = \frac{i(U, t_0) - i(U, t)}{t - t_0} = \frac{\Delta i}{\Delta t} \text{ en (mA/cm}^2\text{) / h} \quad \text{Eq. III.12}$$

avec $i(U, t_0)$ la densité de courant initiale sous la tension U .

Rapporté à 1000h, ce taux s'exprime en (mA/cm²) / 1000h. Il vaut pour l'étude présentée figure III-13 $\Delta i = 170 \text{ mA/cm}^2 / 1000\text{h}$.

-et le *taux de dégradation normalisé moyen* :

$$dr = \frac{i(U, t_0) - i(U, t)}{i(U, t_0) \times (t - t_0)} \times 100 = \frac{\Delta i \times 100}{\Delta t \times i(U, t_0)} \text{ en \% / h} \quad \text{Eq. III.13}$$

Rapporté à 1000 heures, le taux de dégradation normalisé moyen s'exprime en % / 1000h. Remarquons que le taux de dégradation normalisé à partir du courant a les mêmes unités que celui à partir de la tension mais ils n'ont pas la même valeur ni la même signification en terme de conditions de fonctionnement de la cellule. C'est pourquoi il est important de préciser la relation utilisée pour le calcul du taux de dégradation.

4.2.3 Evaluation de la vitesse de dégradation des cellules à partir de la mesure de la résistance

Un autre paramètre largement utilisé dans la littérature et qui renseigne sur les performances de cellules est l'ASR totale de la cellule déterminée à partir des courbes i - V (défini dans le paragraphe 4.1.1.2 Indicateurs de performances). Ce paramètre est défini localement à un point de fonctionnement (i, U) stationnaire donné. Son évolution $\Delta ASR = ASR_t - ASR_{t_0}$ au cours du temps renseigne sur la dégradation totale de la cellule au point de fonctionnement considéré. (Figure III-14).

Dans cette étude, cette grandeur est rapportée à 1000 heures de fonctionnement.

$$\Delta ASR / 1000h = \frac{ASR_t - ASR_{t_0}}{t - t_0} \times 1000 \text{ en } \Omega \cdot \text{cm}^2 / 1000h \quad \text{Eq. III.14}$$

Cette évolution peut également se quantifier en relatif par rapport à l'ASR initiale, soit en % et en %/1000h :

$$\Delta ASR = \frac{ASR_t - ASR_{t_0}}{ASR_{t_0}} \times 100 \text{ en \%} \quad \text{Eq. III.15}$$

$$\Delta ASR / 1000h = \frac{ASR_t - ASR_{t_0}}{ASR_{t_0} \times (t - t_0)} \times 100 \times 1000 \text{ en \% / 1000h} \quad \text{Eq. III.16}$$

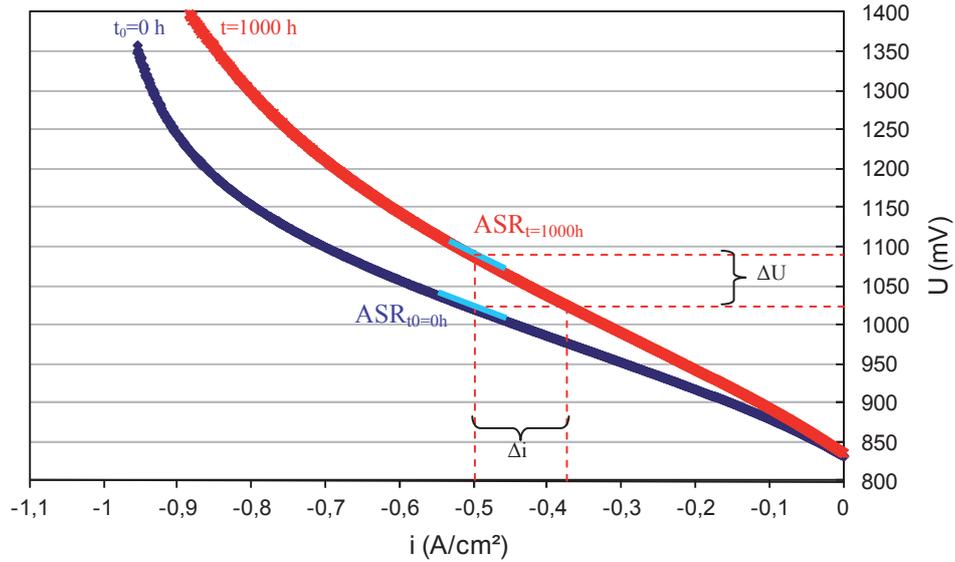


Figure III-14 : Courbes i-V initiales et finales d'un essai de 1000h à $-0,5\text{A/cm}^2$

A un point de fonctionnement stationnaire, l'ASR est assimilable à la résistance totale (R_t) de la cellule mesurée par SIE. De la même manière que précédemment, ΔR_t en $\Omega\cdot\text{cm}^2$, en $\Omega\cdot\text{cm}^2/1000\text{h}$, en % et en $\%/1000\text{h}$ est un indicateur de dégradation (Figure III-15). Il en est de même pour toutes les résistances mesurées en SIE : R_s et R_p .

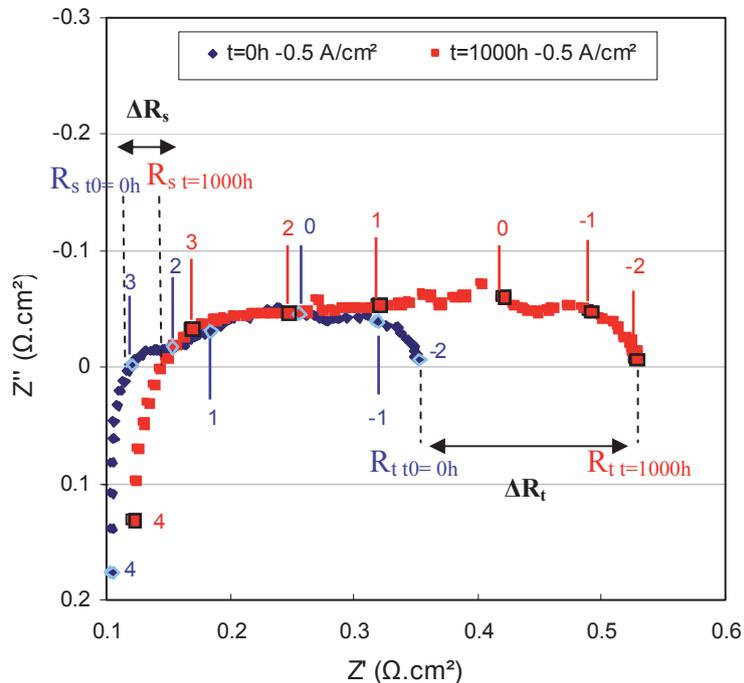


Figure III-15 : Diagrammes d'impédance initial et final de l'essai de 1000h à $-0,5\text{ A/cm}^2$

5 Caractérisations post-tests

5.1 Analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS)

Après les fonctionnements prolongés de 1000 heures aux différentes intensités, les surfaces des électrodes, ainsi que les fractographies et les coupes polies de toutes les cellules sont observées au MEB. Afin d'évaluer l'évolution microstructurale des cellules, celles-ci sont comparées avec une cellule neuve (brute de fabrication) ou encore simplement réduite (qui n'a pas fonctionné). Les appareillages utilisés sont le MEB XL30 et le MEB FEG (LEO 1530). Ils sont dotés de détecteurs permettant de réaliser de l'imagerie à partir des électrons secondaires (SE) et des électrons rétrodiffusés (BSE). Ils renseignent respectivement sur la topographie et sur la composition chimique du matériau. Le MEB à effets de champ (LEO 1530) possède en plus un détecteur d'électrons secondaires Inlens de haute résolution (à titre indicatif la résolution est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ à 15kV et inférieure à 3nm à 1kV). Quelques pointés et cartographies EDS (Energy Dispersive Spectrometry = Spectroscopie à dispersion d'énergie) sont également réalisés afin de déterminer l'évolution de la composition chimique de la cellule.

Avant d'être observés au MEB, les échantillons destinés aux observations en coupe sont enrobés sous vide à froid dans une résine époxy, puis polis avec une solution diamantée jusqu'à une granulométrie de $1\mu\text{m}$ et recouverts si besoin d'une fine couche de carbone de manière à assurer le transport des charges électroniques apportées par le faisceau d'électrons primaires.

5.2 Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive qui permet d'obtenir des informations sur les phases en présence et leurs paramètres de maille. L'appareil utilisé est un diffractomètre de type D8 Advance (BRUKER) à goniomètre vertical Bragg-Brentano, équipé d'une anticathode en cuivre, d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur rapide Lynxeye avec un filtre au nickel permettant d'atténuer le rayonnement $K\beta$ du cuivre.

Après les différents tests de 1000 heures, la structure de l'électrode à oxygène et du cermet sont vérifiées par DRX. Pour l'électrode à hydrogène, l'angle d'analyse utilisé est de $2\theta=30$ à 55° par pas de $0,017^\circ$ et pour l'électrode à oxygène l'angle est de $2\theta=30$ à 60° par pas de $0,015^\circ$. La limite de détection du capteur est de 5% massique. Une étude comparative des diffractogrammes (position et largeur des raies) des différents échantillons vieillies et initiaux avec le logiciel EVA permet de détecter l'évolution de la structure cristallographique des électrodes (la présence ou non de nouvelles phases ainsi que les changements de paramètre de maille des matériaux constituant les cellules étudiées).

5.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman présente l'avantage de ne pas nécessiter de traitement préalable et est non destructive. Cette technique d'analyse est utilisée dans cette étude afin de détecter les changements de structures cristallines susceptibles d'avoir lieu au sein de la cellule lors d'un fonctionnement prolongé en EHT. Les mesures ont été réalisées au LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces) en collaboration avec Nicolas Sergent à l'aide d'un spectromètre Renishaw InVia équipé d'un microscope (objectif x50) Les spectres ont été obtenus en utilisant une source Laser à Argon (514,53 nm). La puissance Laser au niveau de l'échantillon est de 5 mW. Les spectres sont enregistrés à température ambiante sur une durée de 10 à 120s.

5.4 Analyses par Fluorescence par Rayons X (XRF)

Des mesures par fluorescence X ont été réalisées sur la ligne ID22 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) en collaboration avec Julie Villanova. Le faisceau utilisé a une taille de 95 x 70 nm et une énergie de 29 keV. Les spectres de fluorescence obtenus sont ensuite analysés grâce au logiciel PyMca et rendent compte de la composition chimique des échantillons à l'échelle nanométrique. Pour la préparation des échantillons, les cellules ont été collés face contre face avec une colle type Mbonde et enrobés sous vide dans de la résine Epofix. Les échantillons ont ensuite été polis sur disques abrasifs SiC, sur feutres pré imprégnés de solutions de polissage microniques et avec une solution de Silice Colloïdale submicronique.

Chapitre IV

Caractérisations électrochimiques de la cellule CSC4 à l'état initial

1	LA SIE COMME OUTIL DE DIAGNOSTIC	80
1.1	METHODOLOGIE	80
1.2	EXEMPLES D'ETUDES DIAGNOSTIC.....	82
2	INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT.....	85
2.1	REPONSE INTENSITE-POTENTIEL	85
2.2	REPONSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	86
3	MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES DE CONVERSION	91
3.1	CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES	91
3.2	EVOLUTION DES COURBES I-V POUR DIFFERENTS DEBITS CATHODIQUES DE FONCTIONNEMENT	91
3.3	MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES DE CONVERSION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	93
4	MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE DE DIFFUSION	96
4.1	EVOLUTION DES COURBES I-V POUR DIFFERENTS RAPPORTS DE DILUTION CATHODIQUE	96
4.2	INFLUENCE DE LA DILUTION OBSERVEE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	98
5	MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE D'ACTIVATION.....	100
5.1	CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES	100
5.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	101
5.2.1	<i>Evolution des courbes i-V pour différentes températures de fonctionnement</i>	<i>101</i>
5.2.2	<i>Influence de la température observée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....</i>	<i>102</i>
5.3	INFLUENCE DE LA P_{H_2O}	105
5.3.1	<i>Evolution des courbes i-V pour différentes P_{H_2O}.....</i>	<i>106</i>
5.3.2	<i>Influence de la P_{H_2O} observée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....</i>	<i>107</i>
6	IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LA CSC4	109

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique de la cellule CSC4 à long terme, il est nécessaire au préalable d'identifier les différentes contributions de l'impédance totale de la cellule à l'état initial.

Il a ainsi été choisi d'analyser le comportement électrochimique de la CSC4 à l'aide de courbes de polarisation et de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en faisant varier différents paramètres de fonctionnement tels que la densité de courant, le débit entrant de vapeur d'eau, la température et les pressions partielles des gaz afin de mettre en évidence les phénomènes mis en jeu en EHT. A l'issue de ces caractérisations, les principales contributions ont été identifiées et modélisées à l'aide d'un circuit électrique équivalent.

Ce chapitre explique donc cette démarche d'identification du comportement électrochimique de la cellule CSC4 à l'état initial qui est le point de départ pour analyser l'évolution des cellules CSC4 lors des études de durabilité (Chapitre V).

1 La SIE comme outil de diagnostic

1.1 Méthodologie

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de mettre en évidence les contributions élémentaires associées aux différents composants et interfaces de la monocellule. La plupart du temps, le nombre et la nature des processus représentatifs du fonctionnement d'une cellule est difficile à interpréter. Le choix du circuit électrique équivalent permettant de modéliser le système devient alors problématique. C'est pourquoi des méthodes d'identification ont été mises au point afin de pouvoir identifier les processus limitants de chaque électrode/interface.

Une première méthode est d'étudier chaque électrode séparément en cellule symétrique afin d'établir qualitativement les réponses électrochimiques de chaque électrode/interface. Cependant, pour pouvoir être comparatif, les électrodes mises en œuvre dans les cellules symétriques doivent être identiques à celles des cellules complètes (composition, microstructure, qualité d'interface etc...) [Barfod2007]. Notre étude portant sur des cellules commerciales, cette méthode de diagnostic n'a pas pu être suivie.

Une autre méthode de diagnostic est d'intégrer une électrode de référence à la cellule complète afin de pouvoir séparer les contributions électrochimiques provenant de chaque électrode. Cette méthodologie est utilisée pour des cellules à électrolyte support [Chauveau2010]. Par contre, dans le cas d'une cellule à électrode support, l'électrolyte est très mince et les électrodes sont de surfaces différentes, impliquant des artefacts et/ou distorsions de mesures liés à la non uniformité de la distribution de potentiel au sein de l'électrolyte [Hsieh1997, Adler 2002, Cimenti2007]. Ainsi, le recours à une électrode de référence pour l'étude de la CSC4 n'est pas envisageable.

Une autre méthode consiste à modifier un paramètre de fonctionnement pertinent et d'analyser son effet sur la réponse électrochimique de la cellule complète. Cette démarche phénoménologique est la stratégie mise en œuvre dans ce travail.

Une fois l'acquisition des diagrammes d'impédance réalisée, des méthodes d'analyse ont été mises au point pour faciliter l'identification. On trouve par exemple la méthode de la DRT (Distribution function of Relaxation Times) développée par le groupe de recherches de l'université de Karlsruhe [Schichlein2002, Darowicki1998, Sonn2008, Leonide2008]. Cette méthode de traitement du signal consiste à transformer les diagrammes d'impédance en une somme de phénomènes plus ou moins rapides caractérisés par un temps de relaxation spécifique et donc reliés à une fréquence propre. Il existe également la méthode de représentation graphique ADIS (Analysis of Differences in Impedance Spectra) issue des travaux de Jensen *et al.* [Jensen2007]. Cette méthode repose sur le changement qui intervient dans un diagramme d'impédance quand un paramètre opératoire tel que la température, la tension appliquée aux bornes de la cellule, la pression partielle de vapeur d'eau ... est modifié. C'est cette méthode qui sera utilisée dans la suite de ce travail. Un diagramme d'impédance est enregistré juste avant le changement (condition A) et un autre juste après (condition B). La différence $\partial Z'(f)/\partial \ln(f)$ entre les deux diagrammes est notée $\Delta \dot{Z}'$ et est représentée en fonction de $\log(f)$, avec Z' la partie réelle du diagramme et f la fréquence. Le diagramme résultant permet de mettre en évidence les processus affectés par ce paramètre. La différence des parties imaginaires notée $\Delta \dot{Z}''$ entre les deux diagrammes d'impédance donne également les mêmes renseignements mais avec une résolution moindre d'après les observations de Jensen *et al.* Par la suite $\Delta \dot{Z}'$ en fonction de $\log(f)$ sera utilisé afin de dissocier les différentes contributions.

D'un point de vue mathématique, cette méthode peut être décrite par la relation :

$$\Delta \dot{Z}'(w_n) \cong \frac{[Z'_B(w_{n+1}) - Z'_B(w_{n-1})] - [Z'_A(w_{n+1}) - Z'_A(w_{n-1})]}{\ln(w_{n+1}) - \ln(w_{n-1})} \quad \text{Eq.IV.1}$$

Avec $w_n = 2\pi f_n$

$Z'_A(w_n)$ la partie réelle du diagramme d'impédance pris dans les conditions A (avant le changement)

$Z'_B(w_n)$ la partie réelle du diagramme d'impédance pris dans les conditions B (après le changement)

n : incrément

1.2 Exemples d'études diagnostic

La méthode d'identification des contributions d'une cellule SOFC ou EHT par la modification des paramètres de fonctionnement est largement utilisée dans la littérature [Jorgensen2001, Jensen2007, Hauch2007, Barfod2007, Sonn2008, Leonide2008, Brisse2008, Girona2009, Laurencin2010, Ouweltjes2010, Kromp2011, Bernuy-Lopez2011, Nielsen2011, Wang2012].

En mode SOFC, plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} côté électrode à oxygène. Par exemple, Girona *et al.* montrent qu'en SOFC les cellules LSM/8YSZ/Ni-YSZ support se décomposent en 2 contributions distinctes. De 10 à 100 Hz se trouvent les phénomènes de transport ainsi que la contribution liée à l'électrode à oxygène dépendante de P_{O_2} . Et aux plus hautes fréquences (de 100 à 1000 Hz) se trouve la réponse de l'électrode à hydrogène dépendante de P_{H_2O} [Girona2009].

L'attribution des différentes contributions est parfois plus complexe. Leonide *et al.* identifient 5 processus limitants sur la cellule LSCF/CGO/8YSZ/Ni-8YSZ support et les modélisent à l'aide du circuit électrique équivalent présenté à la figure IV-1.

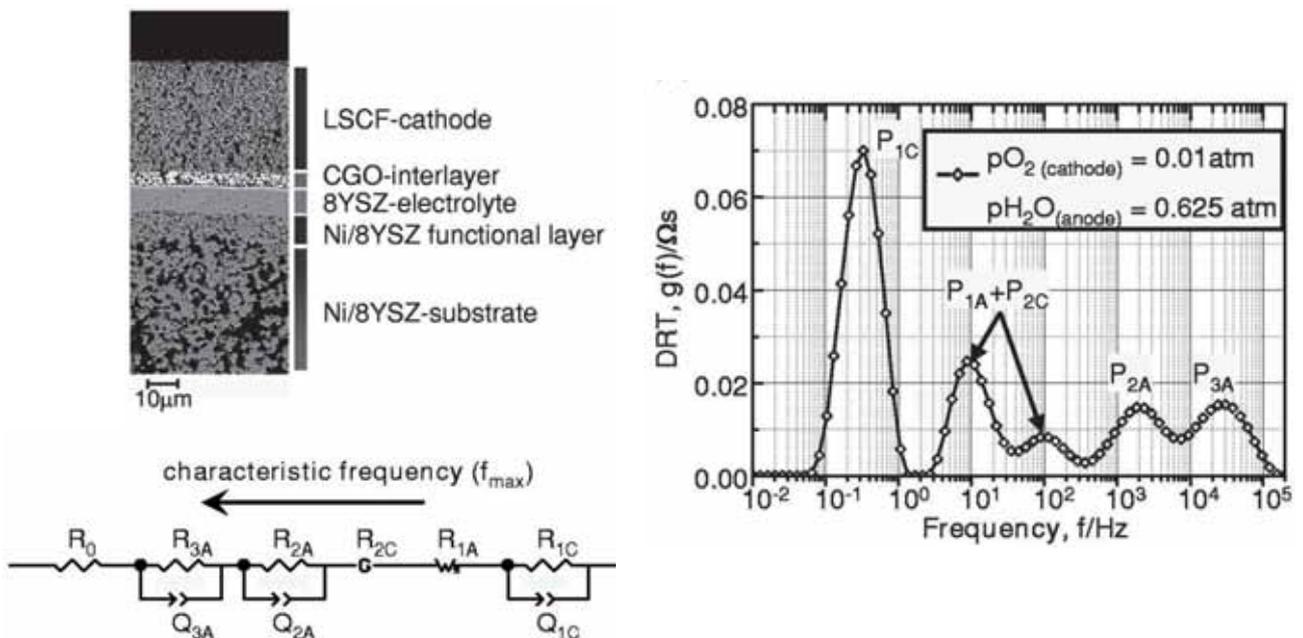


Figure IV-1 : Circuit électrique équivalent et représentation par la méthode DRT de la réponse de la cellule à électrode support LSCF/CGO/8YSZ/Ni-8YSZ en mode SOFC à $T=800^{\circ}C$, sous $P_{H_2O}=0,625$ atm. et $P_{O_2}=0,01$ atm. à $i_{dc}=0A$ [Leonide2008]

D'après ces auteurs, 2 processus sont liés à l'électrode à oxygène LSCF (1C et 2C) et 3 autres sont associés à l'électrode à hydrogène (1A, 2A et 3A).

Les processus identifiés à basse fréquence (< 100 Hz) 1C et 1A ne sont pas activés thermiquement et sont attribués à des phénomènes de transfert de masse (diffusion, conversion) du côté de l'électrode à oxygène (LSCF) (1C) et du côté de l'électrode à hydrogène (Ni-8YSZ) (1A).

Aux hautes fréquences (≥ 100 Hz), les processus 2A et 3A, thermiquement activés sont liés au transfert de charge et au transport ionique du côté de l'électrode à hydrogène. Le processus 2C également activé par la température est ici associé à la cinétique de la réaction d'échange de l'oxygène à la surface du LSFC [Leonide2008].

De façon similaire, Barfod *et al.* étudient une cellule à électrode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ en mode SOFC [Barfod2007]. En faisant varier la composition en gaz dans chaque compartiment et la densité de courant, les auteurs mettent en évidence 5 contributions modélisées par l'association de 5 circuits R-CPE en série. En complétant cette étude par une analyse spécifique de chaque électrode par SIE en configuration cellule symétrique, ces auteurs attribuent 2 contributions à l'électrode à oxygène et 3 autres à l'électrode à hydrogène. Les fréquences caractéristiques des cellules symétriques correspondent à celles en cellule complète et sont en accord avec les études de Graves *et al.* qui étudient cette même cellule en mode EHT [Graves2011]. Les cinq contributions sont représentées sur la figure IV-2 :

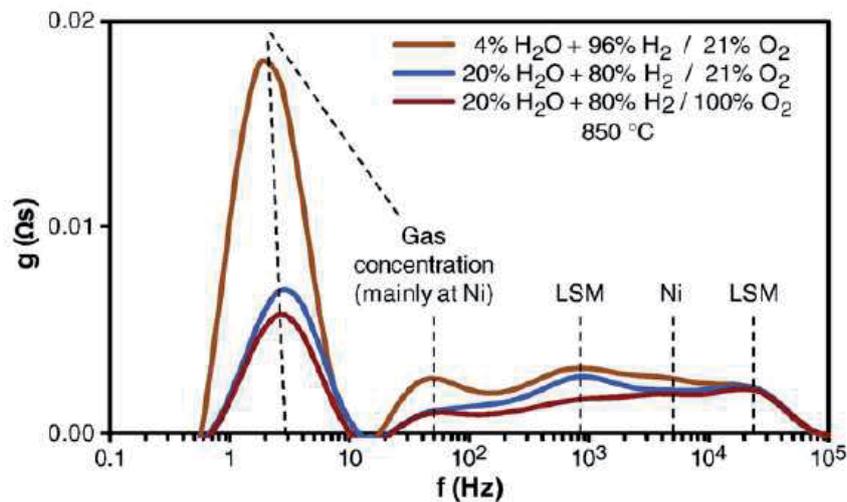


Figure IV-2 : Identification fréquentielle de la cellule à électrode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ en mode EHT (méthode DRT) pour différentes compositions de gaz cathodique et anodique à 850°C [Graves2011]

Même si les cellules et matériaux ne sont pas les mêmes dans les 2 études citées ci-dessus, on retrouve les processus de transfert de masse aux basses fréquences (de 1 à 100 Hz), principalement liés à l'électrode à hydrogène. Les processus électrochimiques de transfert de charge aux deux électrodes sont principalement identifiés aux hautes fréquences (de 100 à 10^5 Hz) et sont activés thermiquement. Un circuit électrique équivalent a aussi été proposé par Hauch *et al.* pour cette cellule en mode EHT (Cf. Figure IV-3) [Hauch2007]. Ces travaux sont en bon accord avec ceux de Barfod *et al.*

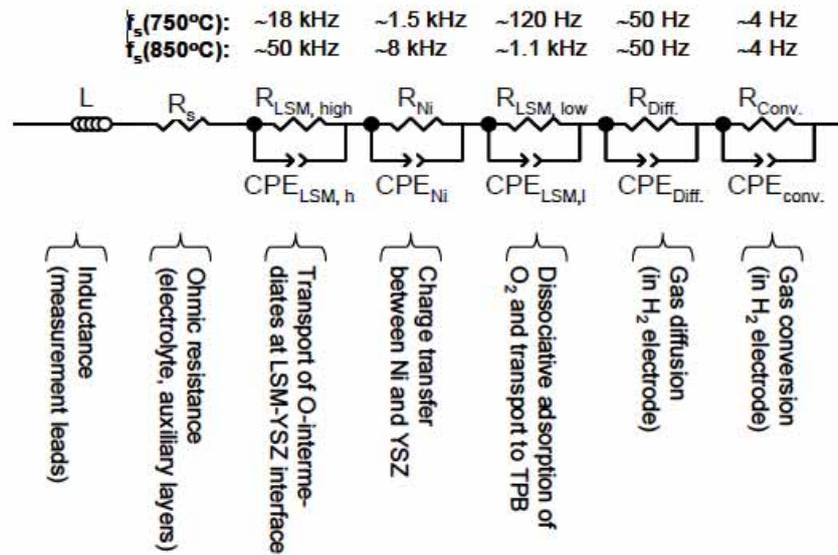


Figure IV-3 : Circuit électrique équivalent utilisé pour caractériser une cellule à électrode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ en mode EHT [Hauch2007]

D'autres travaux réalisés sur des cellules à électrode support (LSFC/YDC/YSZ/Ni-YSZ support) en mode EHT ont été publiés par Ouweltjes *et al.* [Ouweltjes2009]. En modifiant la température, la densité de courant et la composition des gaz d'entrée dans chaque compartiment, les auteurs proposent une décomposition de la cellule en 4 contributions R-CPE mises en série. Les 2 contributions identifiées aux basses fréquences (0,8 et 2,5 Hz), augmentent avec la densité de courant et sont également activées thermiquement. Selon les auteurs ces contributions proviennent des processus électrochimiques liés uniquement à l'électrode à hydrogène. Les 2 autres processus identifiés aux hautes fréquences (12 et 200 Hz) dépendent fortement des compositions des gaz cathodique comme anodique. Ils sont attribués à des processus liés à l'électrode à oxygène et à hydrogène. Des hypothèses de mécanismes limitants sont émises mais l'identification des contributions s'arrête là.

Pour la suite de notre étude, les paramètres de fonctionnement identifiés sont modifiés un par un dans le but de déterminer leur influence sur le comportement électrochimique de la cellule. La densité de courant est le premier paramètre étudié afin de dissocier les mécanismes de transport de masse et ceux de transfert de charge. Ensuite, le phénomène de conversion sera mis en évidence en modifiant le débit cathodique d'entrée. La température et les changements de composition des gaz cathodiques d'entrée permettent d'identifier les mécanismes liés à l'activation. Enfin, l'influence de la dilution permet de mettre en évidence le phénomène de diffusion de la vapeur d'eau à travers la cathode. Le montage n'étant pas étanche du côté électrode à oxygène, l'influence de la composition du gaz de balayage anodique ne sera pas traitée dans cette étude. Les choix et descriptions des différentes conditions d'essais choisies sont résumées avant chaque étude.

2 Influence de la densité de courant

2.1 Réponse intensité-potentiel

La courbe i - V de la CSC4 en fonctionnement EHT à 800°C sous 90% vol. H_2O - 10% vol. H_2 côté électrode à hydrogène et 100% vol. air côté électrode à oxygène et SC=34% à $i=-0,5$ A/cm² est présentée à la figure IV-4.

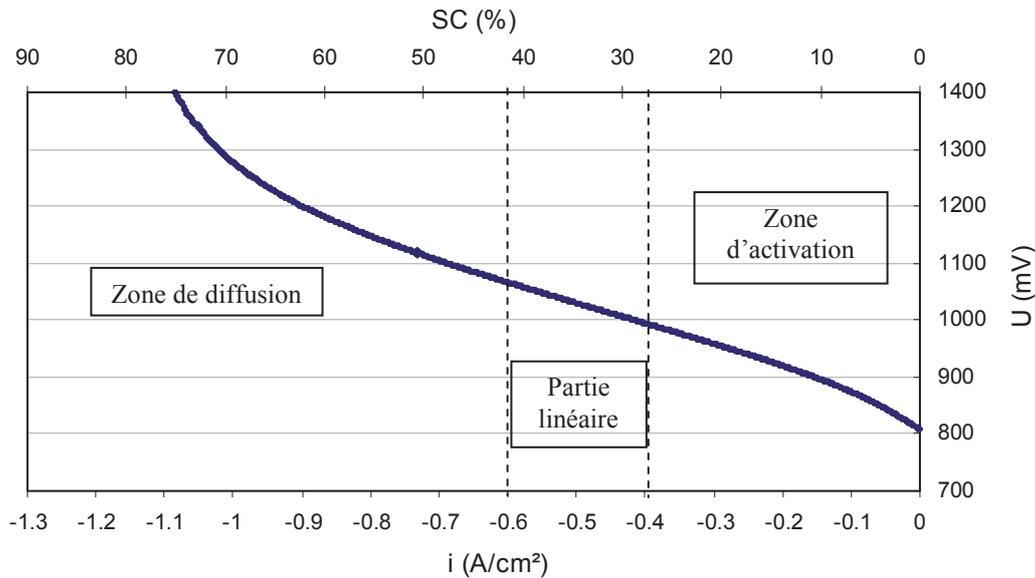


Figure IV-4 : Evolution de la tension en fonction de la densité de courant de la CSC4 en fonctionnement EHT à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, débits cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

La courbe i - V a une allure en « S » et se divise comme en mode SOFC en trois domaines :

- aux faibles densités de courant ($|i| < 0,4$ A/cm²) se trouve la zone d'activation où apparaissent les surtensions d'activation (η_{act}). Dans cette partie, la cinétique est gouvernée principalement par l'étape de transfert de charge. L'évolution de la tension aux faibles densités de courant montre que l'ASR (la pente de la courbe) diminue quand la densité de courant augmente. A l'OCV, l'ASR est de 0,72 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ alors que pour $i=-0,2$ A/cm², l'ASR est de 0,42 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

- la partie intermédiaire ($0,4$ A/cm² < $|i| < 0,6$ A/cm²) correspond au domaine linéaire, pour lequel l'évolution de la tension en fonction de la densité de courant est quasiment une droite. Dans cette partie l'ASR est minimale et considérée comme constante. A $i=-0,5$ A/cm², l'ASR est de 0,36 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

- et aux fortes densités de courant ($|i| > 0,6 \text{ A/cm}^2$) apparaissent les surtensions de concentration (η_{conc}) qui traduisent les problèmes d'apport des réactifs vers les sites actifs. La cinétique est alors limitée par le transport de matière qui se décompose en deux phénomènes :

- la diffusion de la vapeur d'eau dans l'épaisseur de l'électrode vers les sites catalytiques

- et l'appauvrissement local en réactifs du fait de la conversion de la vapeur d'eau en hydrogène : ce phénomène engendre des gradients de concentration en réactifs le long de l'électrode. A l'entrée de l'électrode à hydrogène, la concentration en eau est maximale. Ensuite, la fraction molaire de la vapeur d'eau diminue de l'entrée à la sortie de l'électrode, car cette espèce est consommée pendant la réaction électrochimique. En même temps, la production d'hydrogène évolue symétriquement à la consommation de la vapeur d'eau et sa fraction molaire augmente tout au long de l'électrode. Primdahl *et al.* appellent ce processus « conversion des gaz » [Primdahl1999].

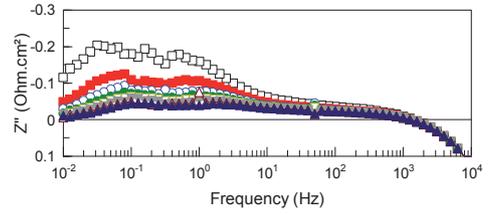
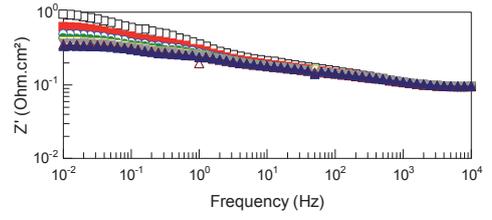
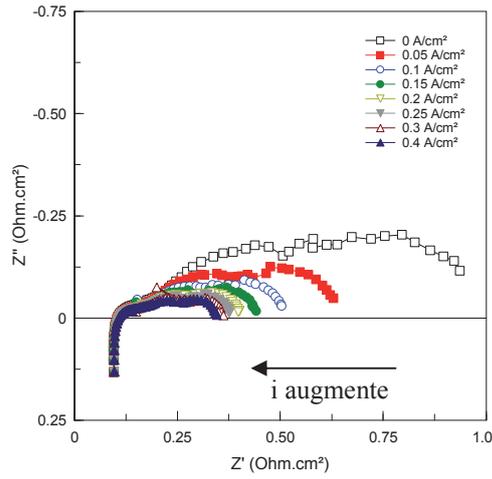
Sur la courbe i - V , cette zone se traduit par une augmentation de la tension et de l'ASR quand la densité de courant augmente. A $i = -0,8 \text{ A/cm}^2$, l'ASR est de $0,47 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ et à $i = -1 \text{ A/cm}^2$ elle est proche de $1,0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

En terme de performance, notons que dans le cas de la CSC4, les performances de la cellule sont rapidement limitées par les phénomènes de diffusion et/ou conversion qui apparaissent pour un taux de conversion proche de $SC = 60\%$ seulement. Ce comportement est caractéristique de cette cellule et de sa microstructure, les problèmes d'apport en gaz arrivant habituellement pour des taux de conversion plus élevés.

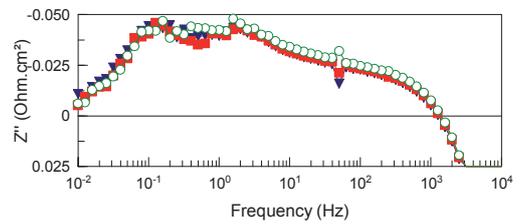
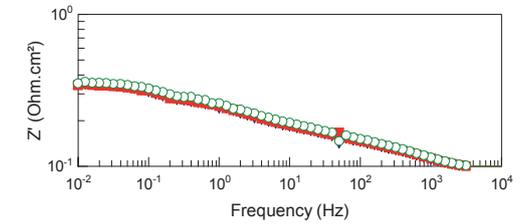
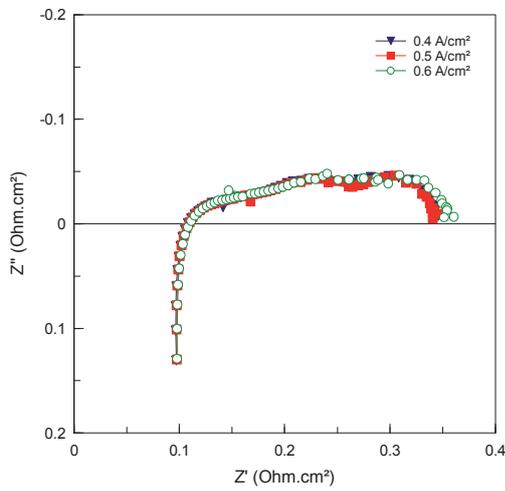
2.2 Réponse par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Le comportement électrochimique de la CSC4 est également suivi par SIE à différentes densités de courant. Les diagrammes obtenus dans les 3 domaines de densités de courant précédemment identifiés sont représentés à la figure IV-5.

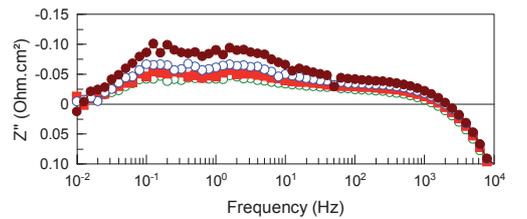
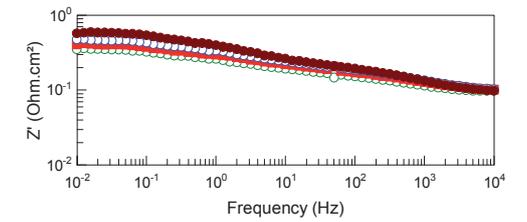
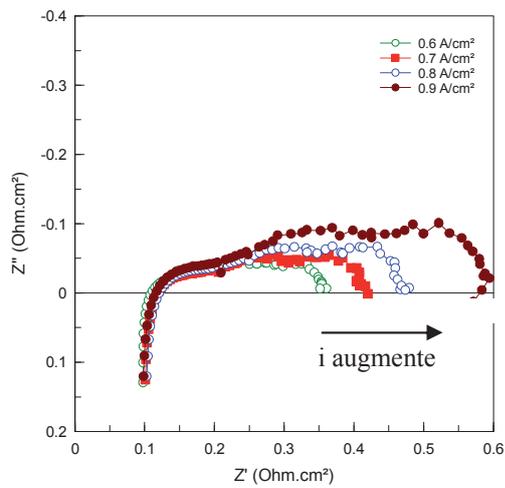
Zone d'activation
 $i = [0 ; -0,4 \text{ A/cm}^2]$



Partie linéaire
 $i = [-0,4 ; -0,6 \text{ A/cm}^2]$



Zone de diffusion
 $i = [-0,6 ; -0,9 \text{ A/cm}^2]$



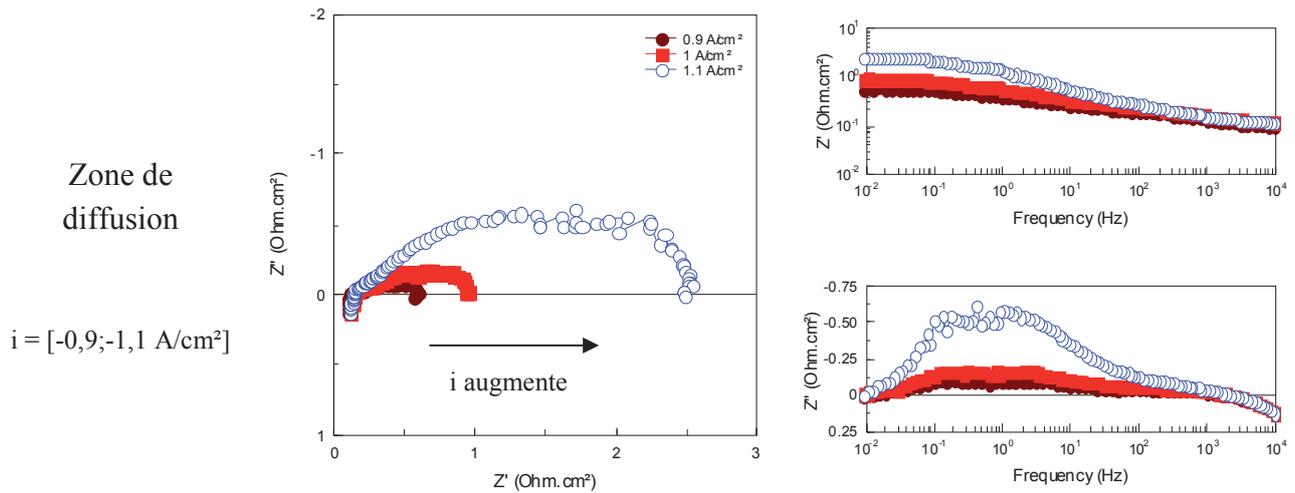


Figure IV-5 : Diagrammes SIE de la CSC4 à différentes intensités à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, débits cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

L'évolution des différentes résistances (série R_s, de polarisation R_p et totale R_t) issues des mesures d'impédance est présentée à la figure IV-6 en fonction de la densité de courant.

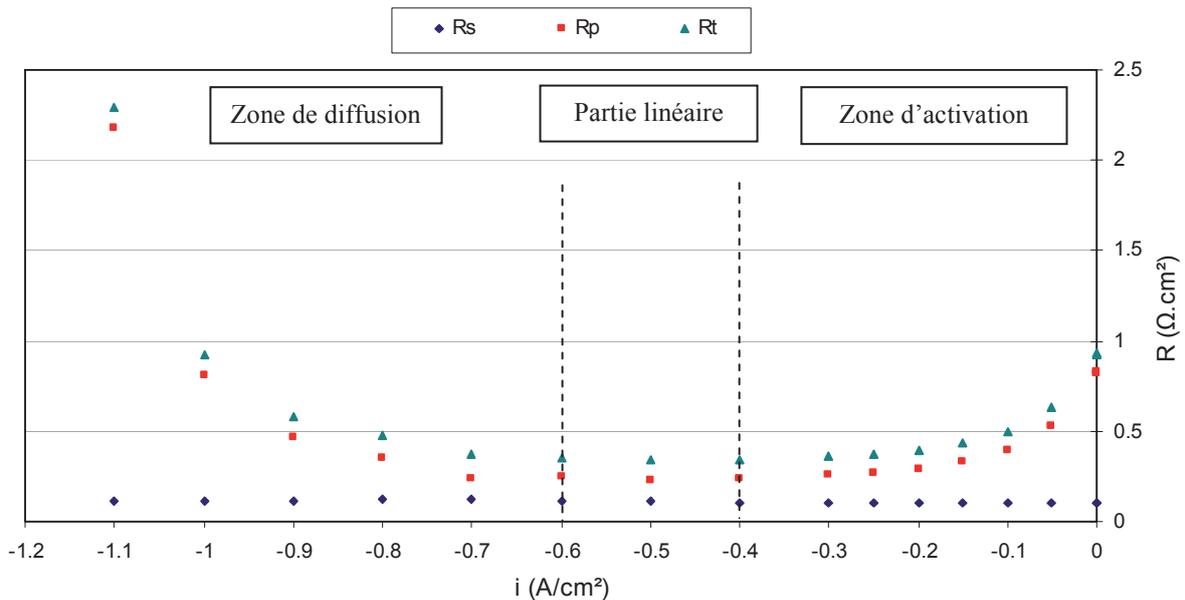


Figure IV-6 : Evolution des résistances série R_s, de polarisation R_p et totale R_t aux différentes densités de courant à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, débits cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

La résistance série (R_s) expérimentale est de l'ordre de 0,1 Ω.cm² à 800°C.

La conductivité de l'électrolyte 8YSZ à 800°C est de $\sigma_{YSZ} = 0,03$ S/cm, et celle d'YDC $\sigma_{YDC} \sim 0,04$ S/cm [Yamamoto2000]. En prenant une épaisseur (L) d'électrolyte et de couche barrière de 5 μm chacune, avec une surface active (S) de 3,14 cm^2 , la valeur de la résistance théorique de l'électrolyte vaut :

$$R(\Omega) = \frac{1}{\sigma_{YSZ} (S/m)} \times \frac{L(m)}{S(m^2)} + \frac{1}{\sigma_{YDC} (S/m)} \times \frac{L(m)}{S(m^2)} \quad \text{Eq. IV.2}$$

On obtient alors $R_{\text{électrolyte théorique}} = 0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C.

La différence entre la valeur théorique et la valeur mesurée correspond principalement à la résistance de contact R_c . Cette résistance provient de la présence des fils et des grilles de collectage du montage. Elle est ici de l'ordre de 0,07 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C. Cette valeur est faible ce qui traduit un bon contact.

Quelle que soit la densité de courant appliquée, la résistance série reste constante et égale à 0,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Le même comportement est observé sur cette cellule en mode SOFC à 800°C sous 97% vol. H_2 -3% vol. H_2O côté électrode à hydrogène et 100% vol. air côté électrode à oxygène sur le banc Carmen. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus dans la littérature pour les mêmes matériaux de cellule [Ouweltjes2010].

Ensuite, les valeurs de la résistance de polarisation R_p sont bien supérieures à la résistance de série R_s . Ce résultat était attendu car la cellule est une cellule à électrode support, avec un électrolyte mince. On retrouve le comportement de la résistance de polarisation et de la résistance totale en fonction de la densité de courant représentant les trois domaines précédemment évoqués, conduisant à la courbe « en cuvette » de la figure IV-6 :

- aux faibles intensités, la résistance totale et de polarisation diminuent quand la densité de courant augmente. Ce comportement reflète la diminution de l'impédance liée aux processus d'activation. En effet d'après la loi de Butler-Volmer simplifiée, les surtensions d'activation

sont proportionnelles à $\sinh^{-1} \left\{ \frac{i}{2i_0} \right\}$ (Eq.I.7). D'après les diagrammes d'impédance de la

figure IV-5, les contributions dont les fréquences caractéristiques sont 0,03 et 0,5 Hz à l'OCV sont les plus impactées par l'augmentation de la densité de courant : les fréquences caractéristiques bougent très légèrement et les impédances diminuent quand la densité de courant augmente. Ces phénomènes peuvent correspondre à des processus électrochimiques se déroulant aux électrodes. Etant donné que le taux de conversion est également modifié par la densité de courant, ces phénomènes peuvent être également liés à de la conversion. Des études complémentaires sont nécessaires afin de mieux identifier ces contributions

- de $-0,4$ à $-0,6$ A/cm², les diagrammes d'impédances sont superposables, les résistances sont minimales et quasi-constantes. Le fonctionnement est considéré comme optimal car on se place dans le domaine de réponse linéaire de la cellule et de plus faible ASR. Remarquons que la superposition des diagrammes dans cette gamme de courant laisse supposer que l'impédance des phénomènes de transport de matière augmente de la même manière que l'impédance de transfert de charge diminue quand la densité de courant augmente.

- ensuite aux plus fortes intensités, les problèmes d'apport en réactifs apparaissent, la résistance de polarisation augmente fortement avec l'intensité. Les principaux mécanismes mis en jeu ici ont des fréquences caractéristiques de 0,1 et 2 Hz. Ils rendent compte des surtensions de concentration, c'est-à-dire des phénomènes de diffusion et de conversion aux électrodes, qui apparaissent quand la densité de courant augmente.

Afin de confirmer ces interprétations, et d'identifier plus précisément les phénomènes de conversion, de diffusion et les phénomènes d'activation, des études complémentaires ont été réalisées et sont décrites ci-après.



La densité de courant est un paramètre influant principalement sur la résistance de polarisation de la cellule CSC4. La résistance série reste constante à $R_s=0,1$ $\Omega.cm^2$, quelle que soit la densité de courant en fonctionnement EHT comme SOFC. Cette observation montre que l'électrolyte YSZ est stable aussi bien en fonctionnement en mode EHT qu'en mode SOFC sur une large gamme de densité de courant.

Le comportement de la résistance totale (ou de polarisation) se décompose en trois parties :

- aux faibles densités de courant, les résistances des mécanismes de fréquences caractéristiques proches de 0,03 et 0,5 Hz diminuent lorsque la densité de courant augmente. Ces phénomènes sont probablement liés à un mécanisme d'activation. Il se peut également que dans ces conditions interviennent aussi les phénomènes de conversion. Des études complémentaires permettront de mieux identifier ces contributions.

- dans la partie linéaire, les résistances sont constantes et minimales. Entre $i=-0,4$ et $-0,6$ A/cm² la CSC4 présente donc une zone optimale de fonctionnement où les résistances de la cellule sont minimales.

- aux fortes densités de courant, le domaine de la limitation par diffusion et/ou conversion est atteint, les résistances des mécanismes de fréquences caractéristiques de 0,1 et 2 Hz augmentent alors fortement. Dans ces zones de fréquence se superposent ainsi les phénomènes de diffusion et de conversion.

3 Mise en évidence des phénomènes de conversion

3.1 Choix des conditions opératoires

Afin de mettre en évidence le phénomène de conversion, le taux de conversion (SC) doit être modifié. Comme expliqué dans le chapitre précédent, ce taux est proportionnel à l'intensité et inversement proportionnel au débit de vapeur d'eau entrant. La densité de courant est fixée pour cette étude à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$. Cette valeur est choisie dans le domaine linéaire, suffisamment grande afin d'éviter le phénomène d'activation principalement présent aux basses densités de courant (Cf 5. Mise en valeur de l'activation) et suffisamment faible pour être compatible avec la gamme des débitmètres utilisés. En modifiant le débit cathodique d'entrée (sans changer les pressions partielles), il est alors possible de balayer une large gamme de taux de conversion (SC) à densité de courant fixée. Les débits cathodiques choisis pour cette étude sont répertoriés dans le tableau IV-1 avec les taux de conversion correspondants.

Débits (NmL/min/cm²)	5	6	12	18	24
SC à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ (%)	83	69	34	23	17

Tableau IV-1 : Les différents débits cathodiques d'entrée utilisés dans cette étude avec les taux de conversion équivalents à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique

Pour les faibles débits de gaz cathodique d'entrée (5 NmL/min/cm^2), le taux de conversion atteint est maximal, égal à 83% à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$, et aux forts débits (24 NmL/min/cm^2), le taux de conversion est de 17% à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ dans les conditions gaz de 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique.

3.2 Evolution des courbes i-V pour différents débits cathodiques de fonctionnement

Les courbes i-V obtenues sur une même cellule CSC4 aux différents débits cathodiques d'entrée précédemment identifiés sont représentées en figure IV-7.

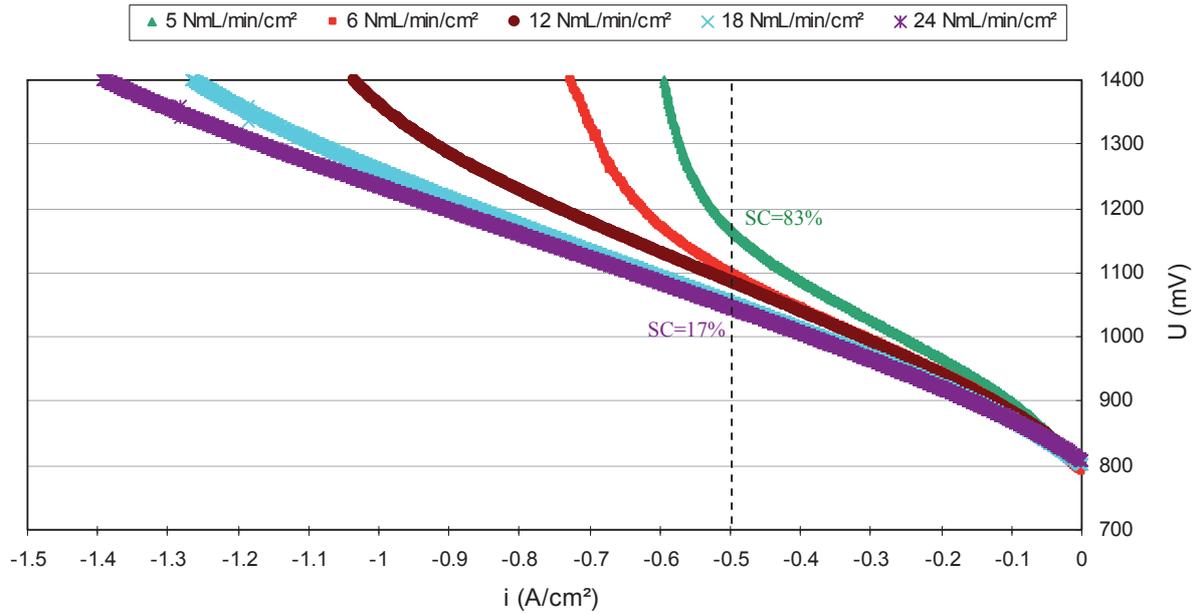


Figure IV-7 : Courbes i-V réalisées sur une cellule CSC4 pour différents débits cathodiques d'entrée à 800°C, 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique

Les ASRs calculées à $i=-0,5\text{A/cm}^2$ et les OCVs mesurés pour chaque condition sont reportés dans le tableau IV-2.

Débits (NmL/min/cm ²)	5	6	12	18	24
SC à $i=-0,5\text{ A/cm}^2$ (%)	83	69	34	23	17
ASR à $i=-0,5\text{ A/cm}^2$ (Ohm.cm ²)	1,20	0,60	0,45	0,41	0,39
OCV (mV)	800	792	804	802	808

Tableau IV-2 : Valeurs des OCVs, ASRs et SC à $i=-0,5\text{ A/cm}^2$ de la CSC4 obtenues à différents débits cathodiques à 800°C, 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique

Dans cette étude, les débits de gaz cathodiques d'entrée sont modifiés et les pressions partielles sont maintenues constantes (rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}=0,9/0,1$ constant). D'après la loi de Nernst, l'OCV théorique à 800°C devrait donc être constant et égal à 839 mV pour tous les débits considérés. En se référant au tableau IV-2, il y a près de 5% d'erreur sur l'OCV par rapport à l'OCV théorique. Ces écarts sont probablement dus à une légère fuite entre les deux chambres.

D'après la figure IV-7, l'allure des courbes i-V est fonction des conditions de fonctionnement choisies.

Aux faibles débits, les trois domaines (activation-linéaire-diffusion) sont bien définis. Les surtensions de concentration arrivent très tôt lorsque i augmente, limitant considérablement les performances de la cellule.

Le courant limite apparaît à $i \approx -0,5 \text{ A/cm}^2$ pour les faibles débits de gaz (5 NmL/min/cm^2) alors qu'aux forts débits (24 NmL/min/cm^2) le courant limite n'est pas encore atteint à $i=-1,4 \text{ A/cm}^2$. L'ensemble des paramètres de performances est reporté dans le tableau IV-2.

En se plaçant à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$, et en faisant varier les débits cathodiques, le taux de conversion varie entre 17 et 83%. Pour les faibles taux de conversion, la mesure est réalisée dans le domaine linéaire, loin des phénomènes d'activation. Pour les forts taux de conversion, c'est-à-dire les faibles débits, les mesures sont réalisées dans un domaine proche du courant limite, où les surtensions de concentration liées aux phénomènes de conversion deviennent prépondérantes [Primdahl1998]. Ces conditions d'essai permettent de mettre en évidence le phénomène de conversion (et dans une moindre mesure la diffusion) par SIE en jouant sur un seul paramètre de fonctionnement, i.e. le débit cathodique d'entrée.

3.3 Mise en évidence des phénomènes de conversion par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Les diagrammes d'impédance mesurés dans chaque condition de débit d'entrée à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ sont représentés à la figure IV-8. Ils sont en accord avec les courbes $i-V$, c'est-à-dire que la résistance totale mesurée en SIE correspond à l'ASR calculée sur les courbes $i-V$ aux mêmes points de fonctionnement (à 15 % près).

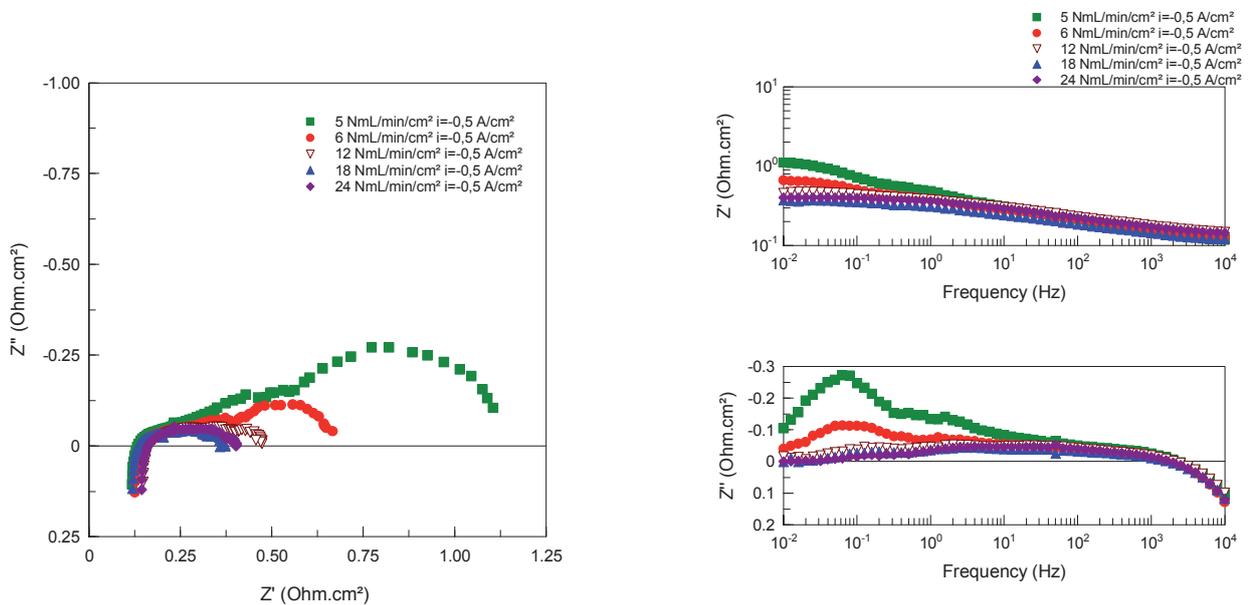


Figure IV-8 : Diagrammes d'impédances de la cellule CSC4 à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique à différents débits

L'évolution des résistances (R_s , R_p , R_t) issues des diagrammes d'impédance mesurées aux différents débits à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ est représentée à la figure IV-9.

En fonctionnement EHT pour la cellule CSC4, le choix du débit cathodique d'entrée n'est pas un paramètre à négliger. Pour cette cellule un débit optimisé peut réduire par 3 la valeur de la résistance totale et donc diminuer aussi la tension de fonctionnement. Dans cette étude, les débits supérieurs ou égaux à 12 NmL/min/cm^2 sont considérés comme suffisants.

Il apparaît que la résistance série est globalement insensible aux différents débits cathodiques d'entrée étudiés, elle reste constante à $0,12 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ quel que soit le débit de gaz d'alimentation.

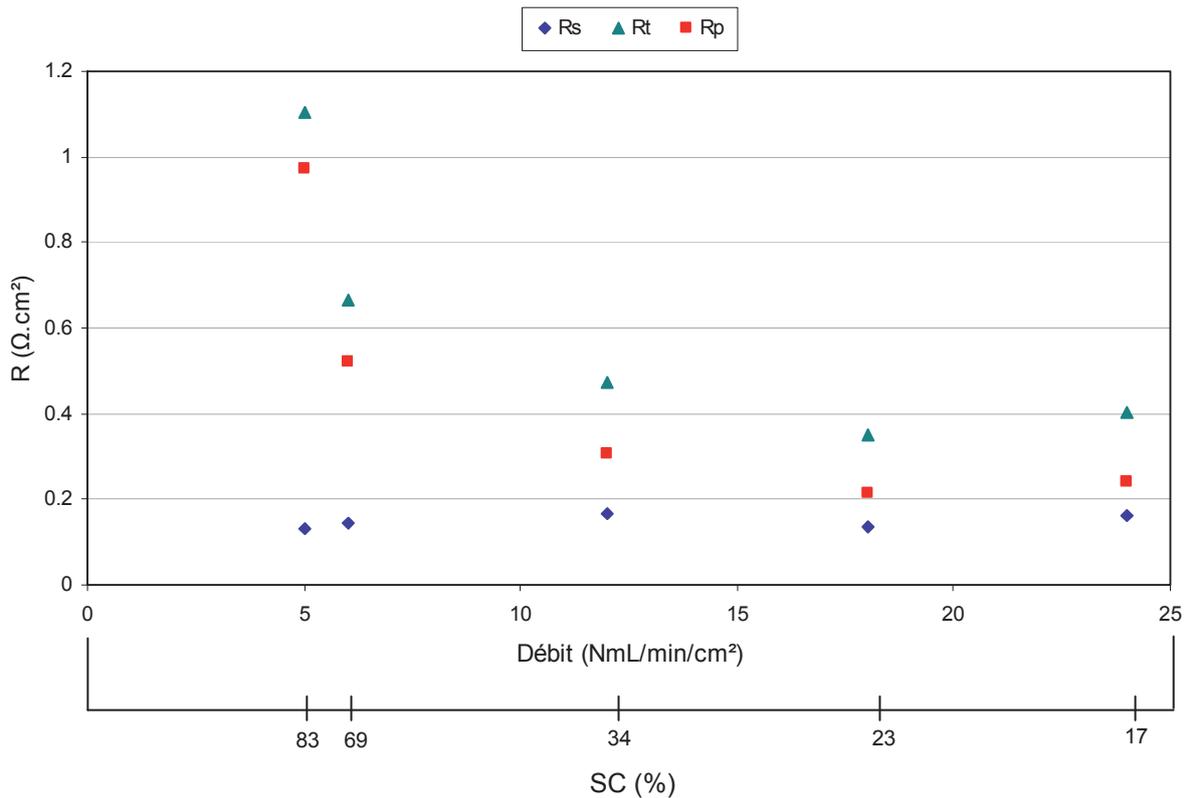


Figure IV-9 : Suivi des résistances série R_s , de polarisation R_p et totale R_t de la CSC4 pour différents débits cathodiques d'entrée à 800°C à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique

La résistance de polarisation est sensible aux variations de débits cathodiques. Aux faibles débits (c'est-à-dire à fort taux de conversion), la résistance de polarisation est élevée ($R_p=0,97 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $SC=83\%$), le système est limité par un apport restreint en vapeur d'eau. Aux forts débits, le taux de conversion n'est que de 17%, la résistance de polarisation est à son quasi minimum ($R_p=0,22 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$), à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$: l'apport de vapeur d'eau est suffisant.

La résistance totale est composée entre 50 et 80% de la résistance de polarisation. La résistance de série étant constante à $0,12 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, la résistance totale suit donc le même comportement que la résistance de polarisation.

Dans la gamme de débits étudiée, d'après les diagrammes SIE, les résistances des mécanismes de fréquences caractéristiques proches de 0,08 et 2 Hz augmentent significativement lorsque le débit diminue (Figure IV-8). La contribution la plus impactée, c'est-à-dire celle de fréquence caractéristique proche de 0,08 Hz, pourrait être attribuée à des phénomènes de conversion, comme supposé dans l'étude de la densité de courant et en accord avec la littérature [Primdahl1998, Graves2011, Hauch2007]. Etant donné que les débits ont été modifiés, l'autre contribution peut probablement être liée à la diffusion. L'étude complémentaire reportée au paragraphe 4. Mise en évidence de la diffusion, permettra de confirmer cette hypothèse.

L'influence du paramètre débit d'entrée est ensuite étudiée à l'aide de la méthode ADIS à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$. Le diagramme différentiel $\partial Z' / \partial \ln(f)$ calculé aux différents débits est représenté en figure IV-10.

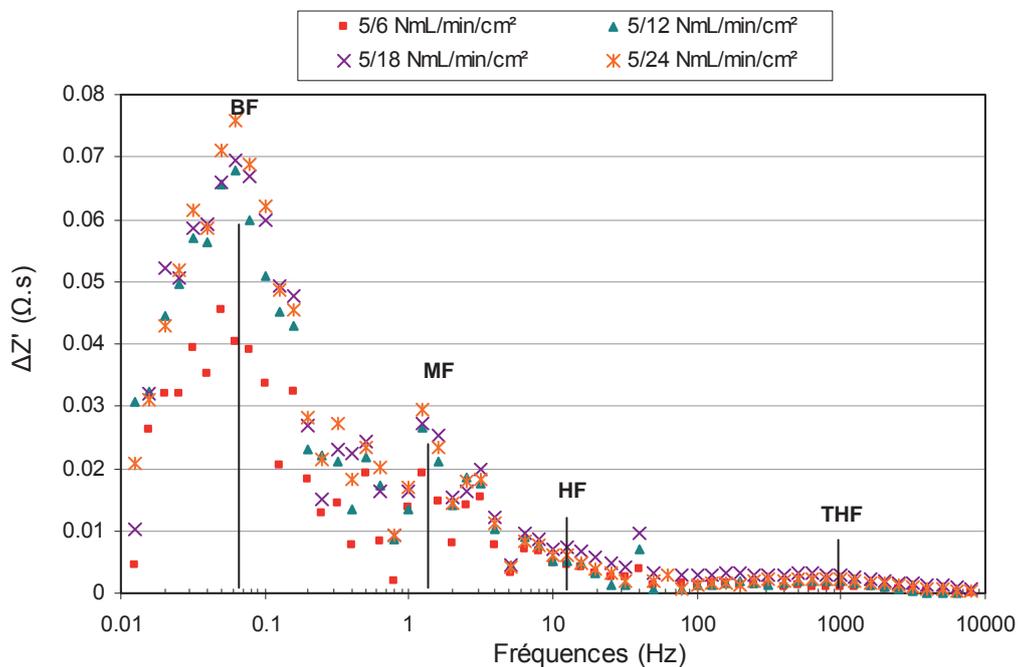


Figure IV-10: Le diagramme différentiel $\partial Z'(f) / \partial \ln(f) = f(\text{fréquences})$ de la CSC4 à différents débits à 800°C , à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O , 10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique

Cette représentation confirme la présence de deux contributions fortement sensibles aux changements de débits : l'une aux basses fréquences (0,07 Hz, notée BF) et l'autre aux moyennes fréquences (1 Hz notée MF). Une autre contribution répondant vers 10 Hz (HF) semble aussi très légèrement impactée par le changement de débit cathodique d'entrée. Toutes ces contributions sont probablement liées aux phénomènes de conversion et/ou de diffusion. Les études suivantes permettront de vérifier ces interprétations et de décorrélérer les phénomènes.



Ainsi, en se plaçant à intensité constante à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$, et en modifiant le débit cathodique d'entrée, il est possible de balayer des taux de conversion entre 17 et 83% et de mettre ainsi en évidence le phénomène de conversion sans changer d'autres paramètres de fonctionnement.

En analysant les diagrammes d'impédance mesurés pour ces différentes conditions, on constate que la conversion semble modifier majoritairement la contribution répondant aux basses fréquences (fréquence caractéristique à 0,08 Hz). D'autres contributions répondant à moyennes (1 Hz) et hautes fréquences (10 Hz) sont également impactées mais plus légèrement par le changement de conditions de fonctionnement. Attribuer ces 2 contributions à la conversion seule reste cependant difficile car le changement de conditions d'essai impacte également la diffusion. L'étude menée au paragraphe suivant permettra de mieux décrire ce phénomène.

4 Mise en évidence du phénomène de diffusion

La dilution influe sur le phénomène de diffusion des gaz à travers l'électrode. En effet, Jiang *et al.* ont démontré l'effet négatif de la dilution sur l'apparition du courant limite en mode SOFC [Jiang2003] : la densité maximale de courant que peut délivrer une pile à combustible est limitée par les fortes concentrations du gaz de dilution. Toujours selon ces auteurs, ce phénomène est expliqué par la limitation de la diffusivité de l'hydrogène et de la vapeur d'eau par un gaz inerte. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kane *et al.* : sous hydrogène pur, le coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau serait de $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ alors que sous azote, il est seulement de $2,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [Kane2010, Laurencin2011].

Par conséquent, pour identifier le phénomène de diffusion dans le cermet, une étude avec différents rapports de dilution est menée. Pour cela du diazote est ajouté aux gaz cathodiques d'entrée sans modifier le rapport $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ et sans modifier le débit d'eau. Les conditions initiales en gaz sont toujours 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 . Aux différents rapports de dilution choisis, la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ varie de 0,9 atm à 0,32 atm en passant par 0,63 et 0,48 atm. Côté anode, le balayage en air est ajusté afin d'avoir le même débit d'entrée dans chaque compartiment.

4.1 Evolution des courbes i-V pour différents rapports de dilution cathodique

Les courbes i-V réalisées aux différentes dilutions à 800°C sont représentées ci-dessous à la figure IV-11.

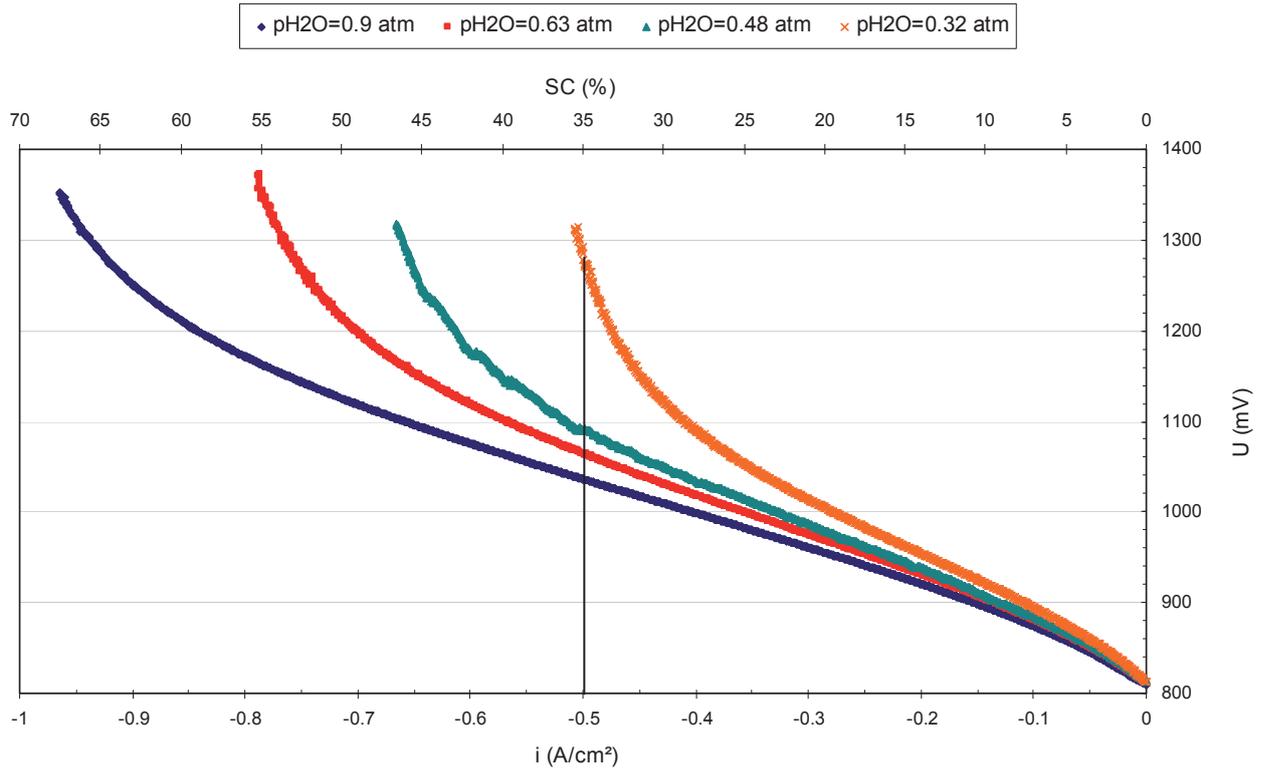


Figure IV-11 : Courbes i-V de la CSC4 aux différentes dilutions à 800°C sous 90% H₂O-10% H₂+N₂, 100% Air

Les OCVs et ASRs calculées à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ de la CSC4 pour chaque condition de dilution sont résumées dans le tableau IV-3.

$P_{\text{H}_2\text{O}}$	ASR (Ohm.cm ²) $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$	OCV mV
0,90	0,38	810
0,63	0,49	813
0,48	0,68	814
0,32	4,00	814

Tableau IV-3 : OCVs et ASRs de la CSC4 calculées à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ aux différents rapports de dilution à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂+N₂ côté cathodique, 100% vol. air côté cathodique

Conformément à la loi de Nernst, les OCVs ne sont pas modifiés par la dilution car le rapport $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ est constant.

Ils sont, pour cette étude, inférieurs à l'OCV théorique (4%), révélant une légère fuite entre les compartiments anodique et cathodique.

En se plaçant à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$, plus la dilution est importante, plus les ASRs sont élevées (tableau IV-3). Ce résultat confirme les problèmes de diffusion principalement du côté du cermet lorsque le gaz cathodique est dilué. L'étude par SIE à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ dans les conditions de dilution indiquées ci-dessus doit ainsi permettre d'identifier le phénomène de diffusion dans la réponse de la CSC4.

4.2 Influence de la dilution observée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Sur la figure IV-12 sont représentés les diagrammes d'impédance aux différentes dilutions à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$. La mesure à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,32 \text{ atm}$ n'est pas reportée car dans ces conditions extrêmes, proches du courant limite de diffusion, les diagrammes SIE ne sont pas exploitables.

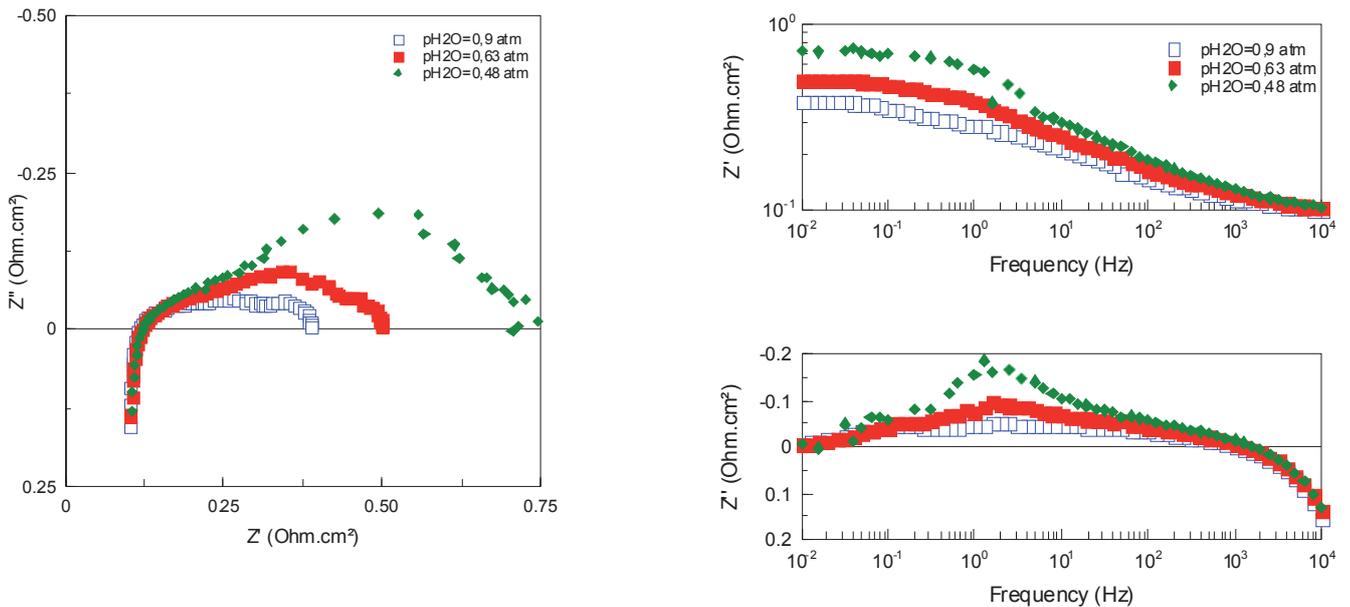


Figure IV-12 : Diagrammes d'impédance électrochimique de la CSC4 aux différentes dilutions à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. $\text{H}_2 + \text{N}_2$ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique

La résistance série reste constante quel que soit le rapport de dilution. Par contre la résistance de polarisation et la résistance totale augmentent quand le taux de dilution augmente. Les mécanismes impactés par la dilution présentent des fréquences caractéristiques de l'ordre de 2 Hz et sont attribuées à des phénomènes de diffusion. Cette analyse est en accord avec les études précédentes dans lesquelles cette contribution est aussi mise en évidence à fortes densité de courant (2. Influence de la densité de courant) et lorsque les débits de gaz entrants sont faibles (3. Mise en évidence des phénomènes de conversion). De plus, la dilution étant uniquement effectuée côté cathodique, le phénomène mis en évidence ici est vraisemblablement un phénomène de diffusion lié au cermet.

Le diagramme différentiel $\partial Z' / \partial \ln(f)$ issu de la méthode ADIS et calculé pour différents rapports de dilution est représenté sur la figure IV-13.

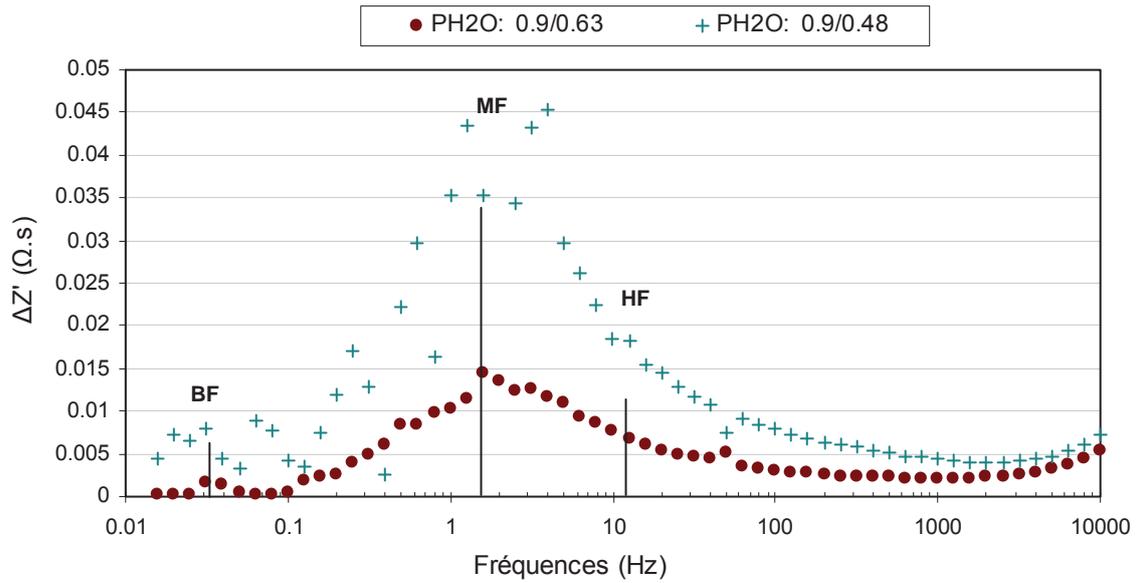


Figure IV-13: Le diagramme différentiel $\partial Z'(f)/\partial \ln(f)=f(\text{fréquences})$ de la CSC4 à différentes dilutions à 800°C sous 90% vol. H₂O, 10% H₂ et 100% air, $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$

A l'aide de cette représentation, on constate que la représentation répondant vers 2 Hz est majoritairement impactée par la dilution cathodique; cette contribution est attribuée au processus de diffusion de la vapeur d'eau dans le cermet. Une autre contribution répondant vers 10 Hz est légèrement impactée par la dilution. Dans l'étude précédente, elle était déjà mise en évidence à faibles débits d'eau entrant. Il semble donc possible que la contribution HF soit liée au phénomène de diffusion. La contribution répondant à basse fréquence (0,05 Hz) est vraisemblablement peu dépendante de la dilution et donc de la diffusion.

▯▯▯▯▯

Une étude de l'impédance de la cellule dans différentes conditions de dilution cathodique montre qu'il est possible d'identifier les phénomènes de diffusion dans le cermet. Les mécanismes impactés par la diffusion dans le cermet répondent majoritairement vers 2 Hz et très légèrement vers 10 Hz.

5 Mise en évidence du phénomène d'activation

5.1 Choix des conditions opératoires

Le paramètre principal influant sur l'activation est la température. Les autres mécanismes comme la diffusion par exemple en dépendent également mais dans une moindre mesure.

En ce qui concerne l'activation, les constantes cinétiques suivent la loi d'Arrhenius, de type :

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad \text{Eq. IV.2}$$

Avec E_a : l'énergie d'activation du phénomène en eV

T : température en K

R : Constante des gaz parfaits

En travaillant à différentes températures (de 650 à 800°C), il est possible de mettre en évidence les mécanismes thermiquement activés observables aux faibles densités de courant [Sonn2008; Leonide2008].

Les surtensions d'activation correspondent à une irréversibilité provoquée par le transfert électronique des demi-réactions électrochimiques proprement dites. Cet effet est d'autant plus marqué à basse température. Pour mettre en évidence ce phénomène, il est tout d'abord nécessaire d'atténuer les irréversibilités liées au transport (diffusion, conversion). Pour cela, le débit doit être suffisamment élevé (12 NmL/min/cm²) et le taux de conversion suffisamment faible (voir paragraphe précédent 3.Mise en évidence de la conversion) afin d'éviter une limitation par l'apport des réactifs.

Une autre méthode d'identification des phénomènes d'activation est de modifier les pressions partielles P_{H_2O} et P_{H_2} par différents ajouts d'azote mais sans modifier le débit d'eau entrant, c'est-à-dire sans modifier le taux de conversion. En effet, d'après la loi de Butler-Volmer simplifiée les surtensions d'activation sont proportionnelles au produit des fractions molaires d'eau et d'hydrogène à l'interface électrode/électrolyte (Eq.I.7 et I.8).

L'idéal aurait été de coupler à la fois la température et la modification de P_{H_2O} , mais les aléas de l'expérimentation ne l'ont pas permis. Dans un premier temps, l'influence de la température sur le fonctionnement de la CSC4 sera étudiée à l'OCV et sous courant. Dans un second temps une étude sous différentes P_{H_2O} à l'OCV sera menée pour valider les identifications fréquentielles issues de l'étude en température.

5.2 Influence de la température

5.2.1 Evolution des courbes i-V pour différentes températures de fonctionnement

Différentes températures entre 650 et 800°C ont été étudiées afin de mettre en avant les processus thermiquement activés. Les conditions d'alimentation en gaz sont les suivantes: 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté électrode H₂ et 100% vol. air côté électrode à oxygène. Les courbes i-V aux différentes températures sont représentées sur la figure IV-14. Les ASRs sont reportées dans le tableau IV-4.

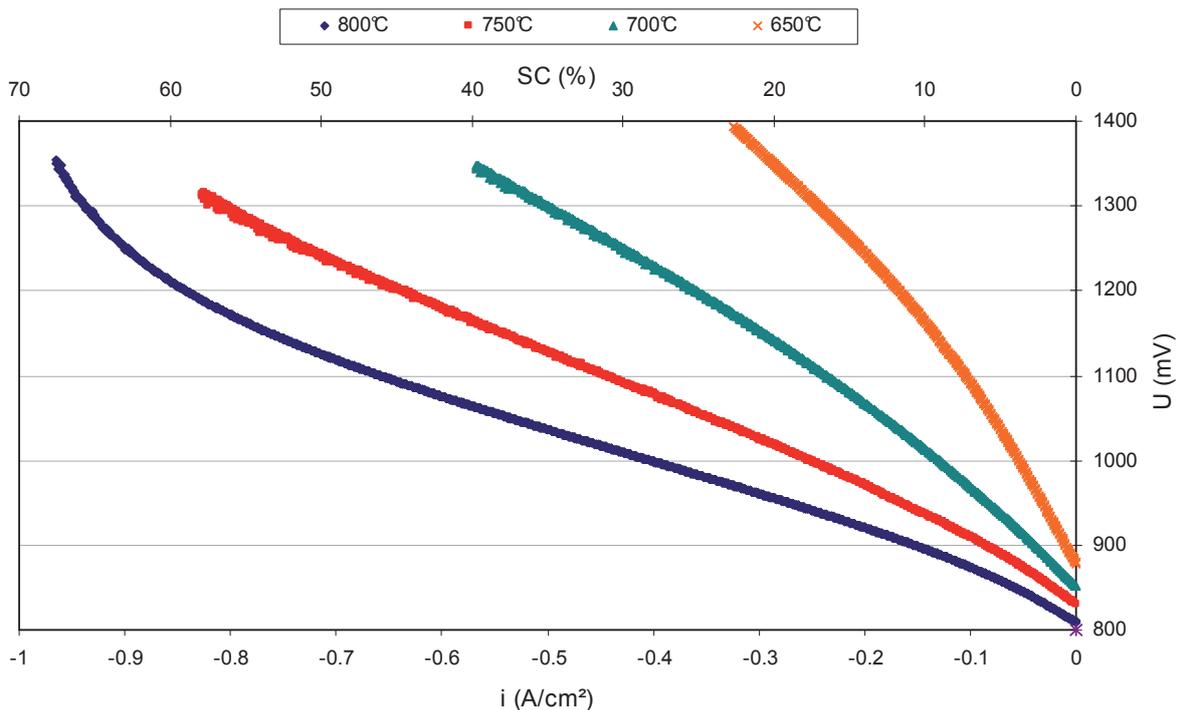


Figure IV-14 : Courbes i-V de la CSC4 à T= 650, 700, 750 et 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, débits d'entrée cathodique/anodique= 12 NmL/min/cm²

Température °C	ASR (Ω.cm ²)		
	i=0 A	i=0,2 A/cm ²	i=0,5 A/cm ²
800	0,72	0,43	0,38
750	0,87	0,58	0,51
700	1,25	0,91	0,70
650	2,28	1,32	-

Tableau IV-4 : ASRs calculées à i=0, -0,2 et -0,5 A/cm² de la CSC4 aux différentes températures sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits d'entrée cathodique/anodique= 12 NmL/min/cm²

Conformément à la loi de Nernst, les OCVs augmentent quand la température diminue. Ils restent cependant légèrement inférieurs à la théorie indiquant une légère fuite.

Le phénomène d'activation est très marqué sur les courbes i-V : la pente à l'origine est élevée ($ASR_{0A_800^{\circ}C}=0,72 \Omega.cm^2$) par rapport à la pente dans la partie linéaire ($ASR_{-0.5A/cm^2_800^{\circ}C}=0,38 \Omega.cm^2$) quelle que soit la température.

Une étude par SIE aux températures sélectionnées et à faible densité de courant permettra donc bien de mettre en évidence les phénomènes d'activation dans le cas de la CSC4.

5.2.2 Influence de la température observée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Dans cette partie, on s'intéresse aux diagrammes d'impédance mesurés à $i=0 A/cm^2$ et à $i=-0,2 A/cm^2$ aux différentes températures. Les diagrammes sont représentés à la figure IV-15.

Comme précédemment, les diagrammes sont en accord avec les courbes i-V c'est-à-dire qu'il y a moins de 15% d'écart entre l'ASR et la résistance totale (R_t) mesurées au même point de fonctionnement.

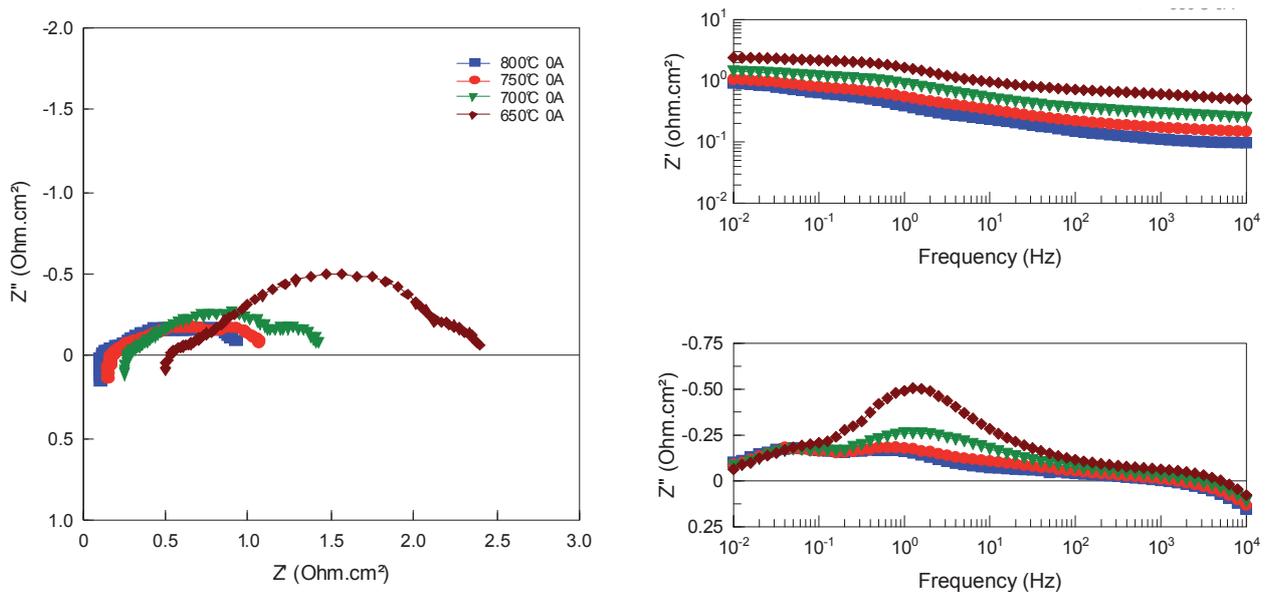


Figure IV-15 : Diagrammes d'impédance de la CSC4 aux différentes températures à $i=0A$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, débits d'entrée cathodique/anodique= 12 NmL/min/cm²

En comparant leur allure et leur distribution en fréquence, les mécanismes de fréquences caractéristiques proches de 1 Hz sont majoritaires et thermiquement activés. D'après l'allure des diagrammes, ces fréquences caractéristiques semblent également thermiquement activées. Pour le vérifier, celles-ci sont représentées sur la figure IV-16 en fonction de $1000/T$. La droite obtenue confirme que ces fréquences sont activées thermiquement.

L'évolution des résistances totale, de polarisation et série issues des diagrammes d'impédance est également représentée figure IV-16 en fonction de $1000/T$. Les énergies d'activation sont indiquées sur cette même figure.

Plus de 80% de la résistance totale est due à la résistance de polarisation quelle que soit la température. La résistance série intervient en plus faible proportion mais est également sensible à la température. La résistance série R_s augmente quand la température diminue. Cette augmentation est une conséquence de la baisse de la conductivité ionique de l'électrolyte quand la température diminue [Weber2004]. L'énergie d'activation de R_s est de 0,89 eV. Elle correspond bien à l'énergie d'activation de 8YSZ, qui est d'après la littérature de l'ordre de 0,8 à 0,93 eV [Singhal2003, Sonn2008]. La présence de la fine couche de YDC (dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,98 eV) ne semble pas impacter l'énergie d'activation de R_s , celle-ci étant proche de celle de 8YSZ [Singhal2003].

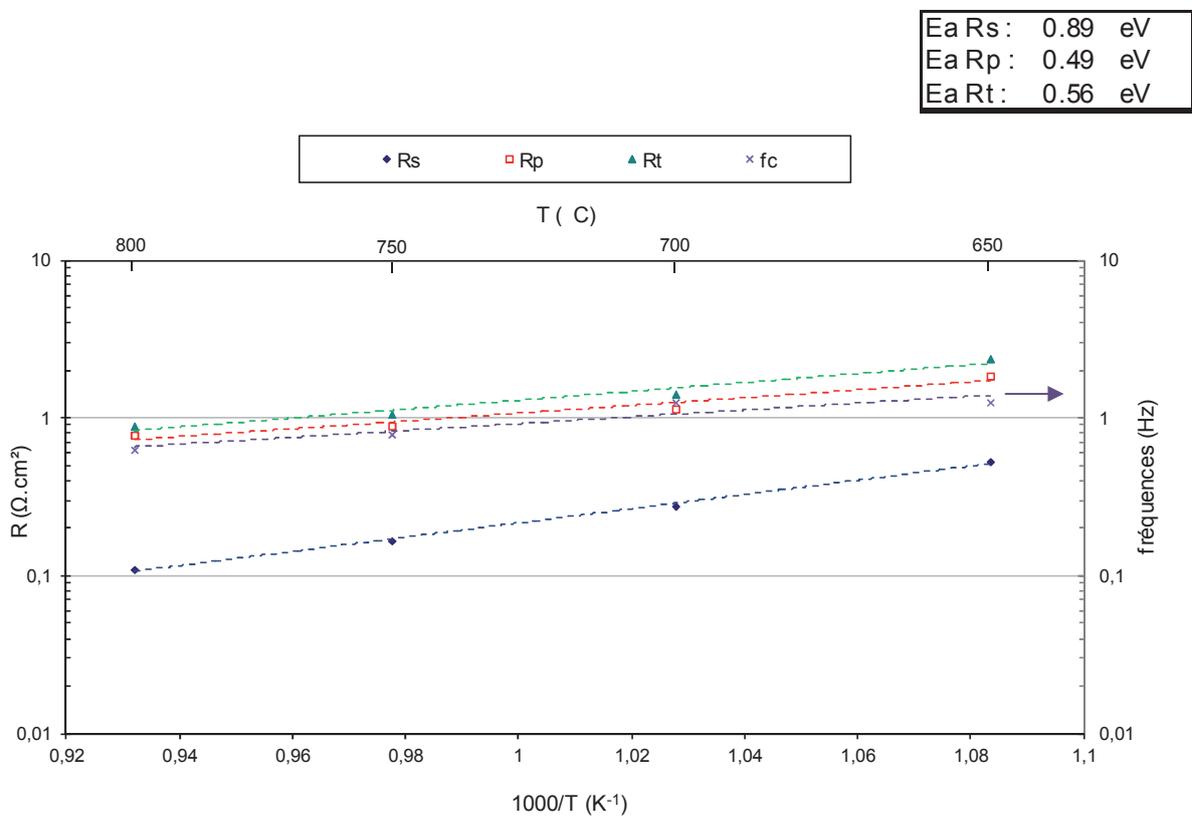


Figure IV-16 : Evolution des résistances de série R_s , de polarisation R_p et totale R_t et des fréquences caractéristiques en fonction de la température à $i=0$ A/cm² sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂, 100% vol. Air, débits d'entrée cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

L'énergie d'activation apparente de la résistance totale R_t est de l'ordre de 0,5 eV. Dans la littérature, l'énergie d'activation des cellules à oxydes solides est comprises entre 0,4 et 1,1 eV [Singhal2003].

Le diagramme différentiel $\partial Z' / \partial \ln(f)$ issu de la méthode ADIS et calculé pour différents changements de température est représenté en figure IV-17.

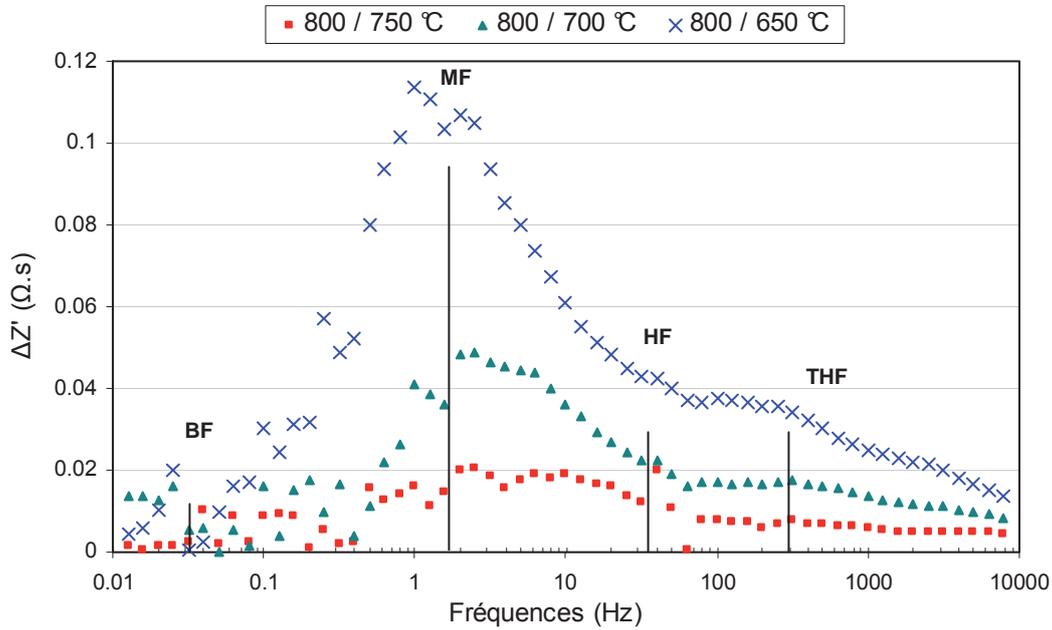


Figure IV-17: Diagramme différentiel $\partial Z'(f) / \partial \ln(f) = f(\text{fréquences})$ de la CSC4 à différentes températures sous 90% vol. H_2O , 10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, à $i=0$ A/cm^2 , débits d'entrée cathodique/anodique=12 $\text{NmL}/\text{min}/\text{cm}^2$

Avec cette représentation, on remarque la présence de 4 contributions dont la plus thermiquement activée est celle présentant une fréquence caractéristique proche de 2 Hz. On constate aussi pour cette étude l'apparition d'une contribution THF aux alentours de 300 Hz, également thermiquement activée. Les autres contributions (0,05 Hz et 30 Hz) semblent également activées par la température mais plus faiblement.

La même analyse est menée sur les diagrammes d'impédance réalisés aux différentes températures sous courant à $i=-0,2$ A/cm^2 (figure IV-18), et on constate que les mécanismes répondant à des fréquences proches de 1 et 1 000 Hz sont activés thermiquement. Il est même probable que les mécanismes à basses fréquences (0,05 Hz) le soient aussi.

Au final, quasiment toute la gamme de fréquences de la CSC4 semble plus ou moins thermiquement activée.

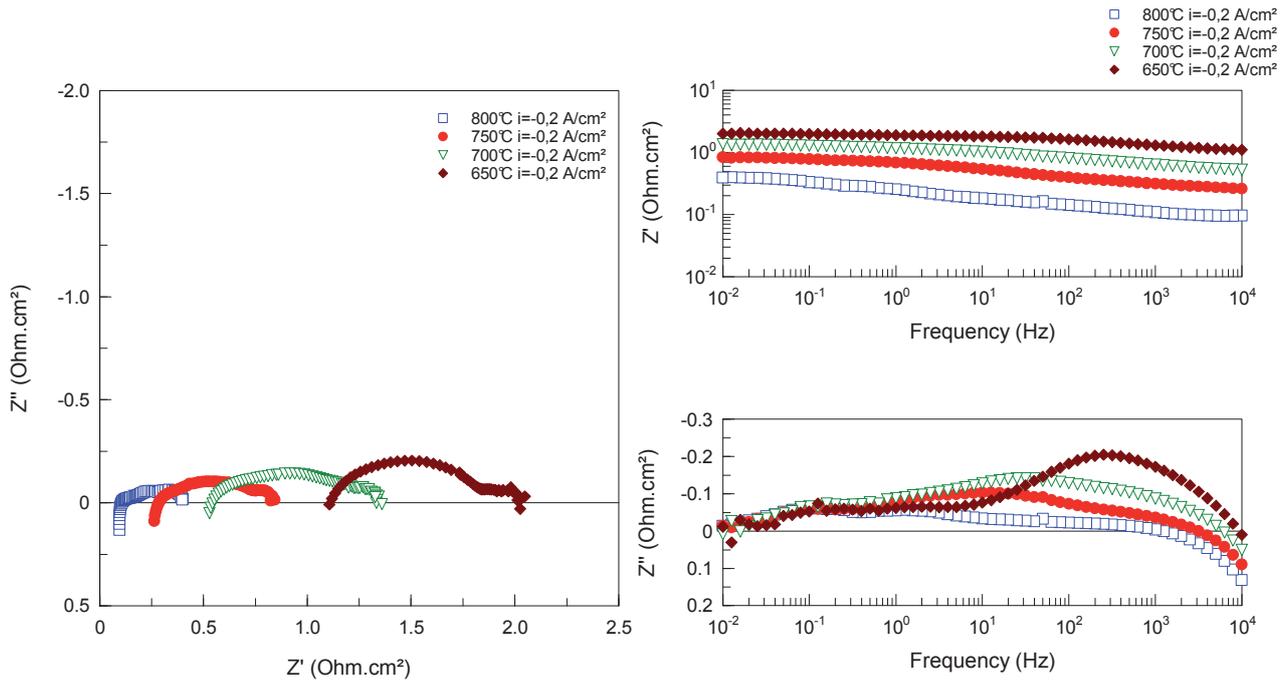


Figure IV-18 : Diagrammes d'impédance de la CSC4 aux différentes températures sous courant $i=-0,2 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits anodique/cathodique= 12 NmL/min/cm²



En résumé, les phénomènes thermiquement activés se manifestent aux moyennes fréquences (fréquence caractéristique de 2 Hz) et à très hautes fréquences (1000 Hz) et s'étendent sur toute la gamme de fréquence sous courant. Ces phénomènes sont principalement dus à l'activation qui inclut le transfert de charge, mais aussi tous les processus électrochimiques aux électrodes tels que l'adsorption de la vapeur d'eau et la désorption de l'oxygène. A notre échelle, l'identification précise de ces mécanismes n'est pas possible. Globalement on parlera de phénomène d'activation à MF et THF mais également, dans une moindre mesure, à HF et BF.

5.3 Influence de la $P_{\text{H}_2\text{O}}$

Comme annoncé au début du paragraphe 5, une autre méthode pour mettre en évidence les phénomènes d'activation est de modifier les pressions partielles d'eau entrant en modifiant les rapports $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ et en ajoutant du diazote, de manière à maintenir le débit d'eau constant. Ainsi pour une même densité de courant le taux de conversion reste le même. L'analyse SIE est réalisée à $i=0 \text{ A/cm}^2$ afin d'être le plus éloigné possible des surtensions de concentration.

5.3.1 Evolution des courbes i-V pour différentes P_{H_2O}

Ci-dessous sont représentées les courbes i-V obtenues à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 et 100% vol. air, pour différentes pressions partielles P_{H_2O} de 0,9; 0,7; 0,5 et 0,35 atm avec le même débit de vapeur d'eau.

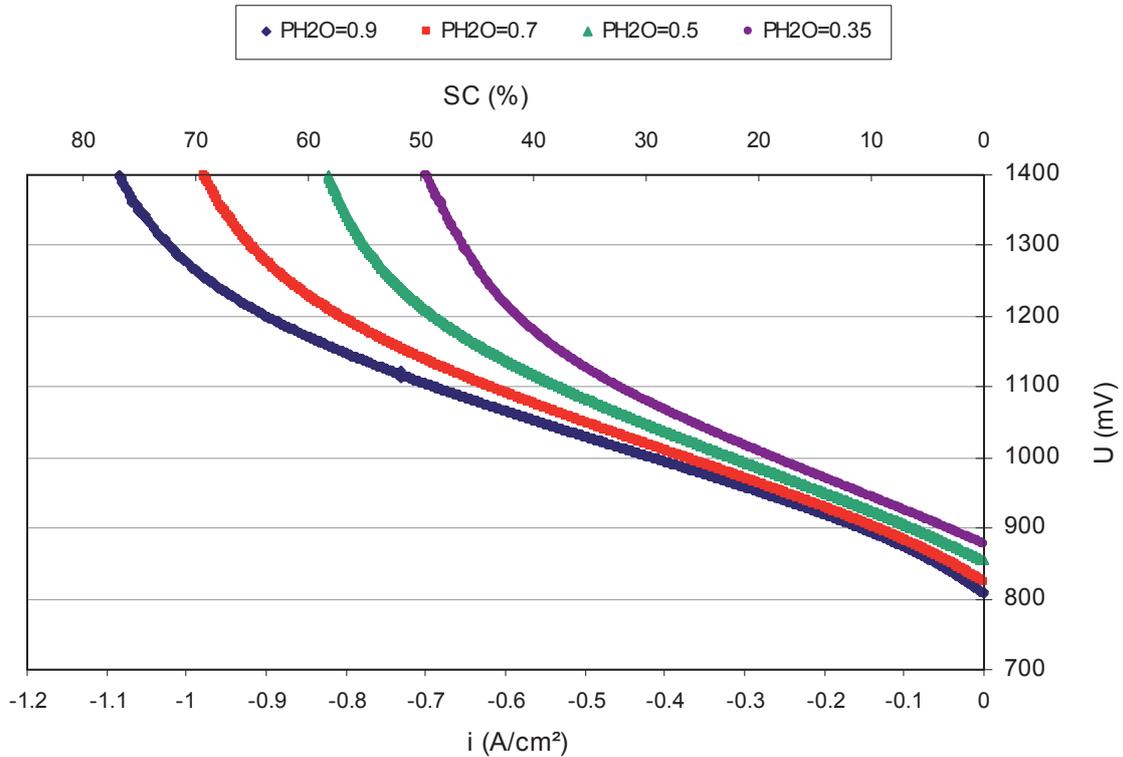


Figure IV-19 : Courbes i-V de la CSC4 à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. $H_2 + N_2$ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débit H_2O constant sous différentes pressions partielles P_{H_2O}

Les OCVs obtenus sont proches de la théorie à moins de 3%. Les ASRs sont reportées dans le tableau IV-5.

P_{H_2O} atm	OCV mV	ASR à $i=0A$ $\Omega \cdot cm^2$
0.90	814	0.94
0.70	828	0.74
0.50	857	0.54
0.35	882	0.49

Tableau IV-5 : OCVs et ASRs calculées à l'OCV de la CSC4 obtenus à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. $H_2 + N_2$ côté électrode à hydrogène et 100% vol. air côté électrode à oxygène

Lorsque la pression partielle de vapeur d'eau diminue, l'OCV augmente (en accord avec la relation de Nernst).

Aux faibles densités de courant, l'activation est plus prononcée aux fortes P_{H_2O} qu'aux faibles. D'ailleurs les ASR à l'OCV confirment ce résultat : à $P_{H_2O}=0,35$ l' $ASR_{OCV}=0,49 \Omega.cm^2$ alors qu'à $P_{H_2O}=0,9$ l' ASR_{OCV} est deux fois plus grand ($0,94 \Omega.cm^2$).

L'influence de la composition des gaz sur l'évolution des surtensions d'activation s'explique par la relation de Butler-Volmer linéarisée, qui montre que les surtensions d'activation dépendent du produit des fractions molaires d'hydrogène et d'eau à l'interface électrode/électrolyte à $i=0A$ (Eq.I.7). Dans nos conditions quand P_{H_2O} est grand les surtensions d'activation le sont aussi.

On notera aussi que dans ces conditions, les débits de gaz sont différents suivant les compositions étudiées, les phénomènes de diffusion peuvent donc aussi intervenir (ils sont d'ailleurs très visibles à fort courant).

5.3.2 Influence de la P_{H_2O} observée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Les diagrammes d'impédances mesurés à l'OCV pour les différentes pressions partielles d'eau sont représentés sur la figure IV-20.

La résistance série semble très peu influencée par la composition des débits de gaz cathodiques entrants. Par contre, plus la pression d'eau est élevée (P_{H_2O}), plus la résistance totale de cellule est élevée (en accord avec les courbes $i-V$). Toujours d'après les diagrammes d'impédance, les mécanismes de fréquences caractéristiques de 0,05 Hz et 1 Hz sont modifiés avec la P_{H_2O} . Etant donné que la composition des gaz à l'anode est constante dans cette étude, les surtensions observées proviennent principalement du cermet.

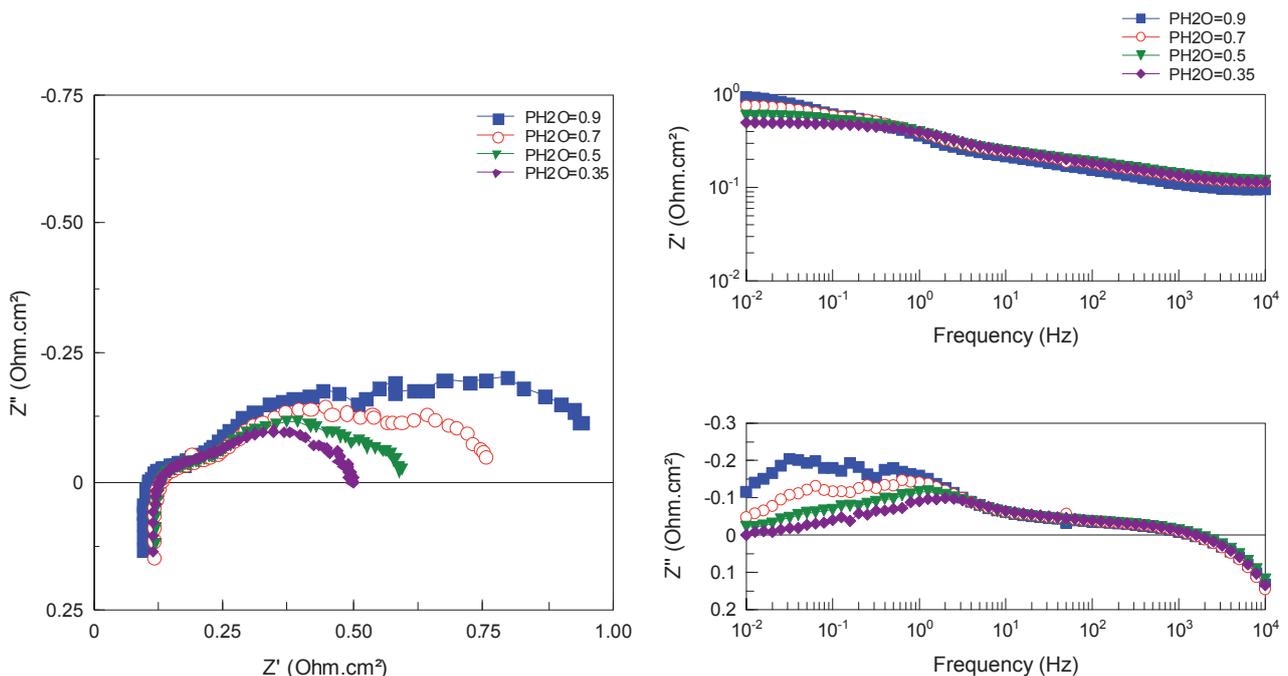


Figure IV-20 : Diagrammes SIE de la CSC4 à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2+N_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débit H_2O constant sous différentes pressions partielles P_{H_2O}

Le diagramme différentiel $\partial Z' / \partial \ln(f)$ calculé aux différentes compositions des gaz cathodiques issu de la méthode ADIS est représenté en figure IV-21.

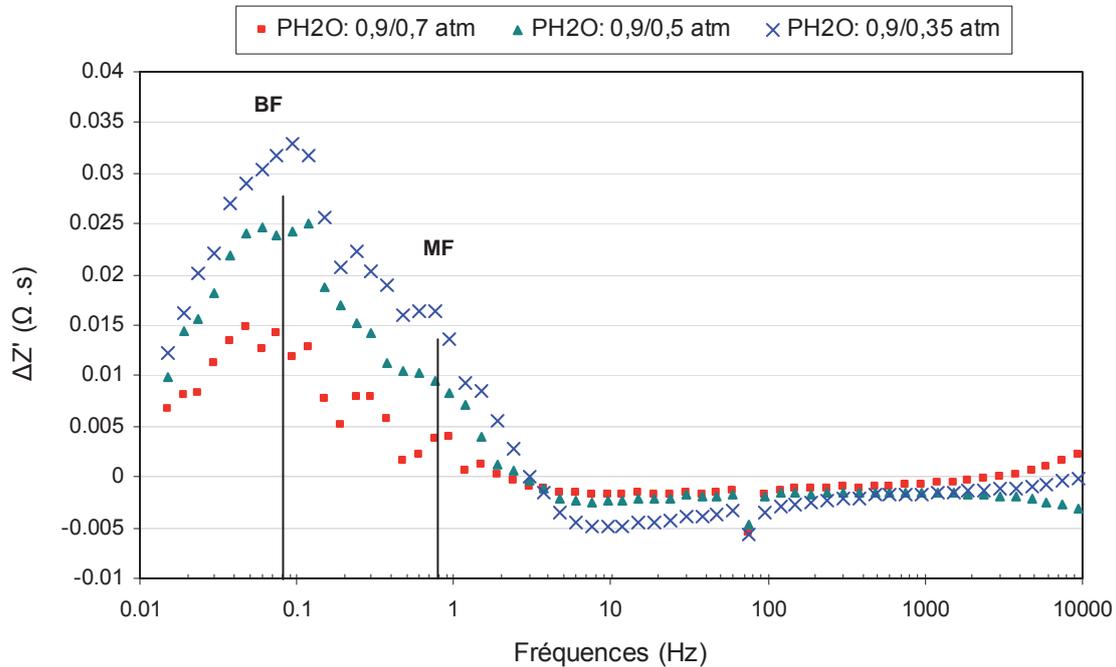


Figure IV-21: Le diagramme différentiel $\partial Z'(f) / \partial \ln(f) = f(\text{fréquences})$ de la CSC4 à différentes compositions des gaz cathodiques d'entrée à 800°C sous 90% vol. H₂O, 10% vol. H₂ + N₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$

Avec cette représentation, on remarque que 2 contributions majeures semblent exacerbées par le changement de conditions opératoires : l'une à 0,08 Hz (notée BF) et l'autre à 0,8 Hz (notée MF).

La contribution à 0,08 Hz peu activée thermiquement (étude précédente) évolue ici de manière très prononcée lors des modifications de la pression d'eau. Il semblerait donc qu'il y ait une contribution liée au cermet qui réponde à basse fréquence. Pour des réactions électrochimiques aux électrodes, ces valeurs de fréquence ne sont pas élevées mais cela a cependant déjà été observé dans la littérature [Ouweltjes2009, Laurencin2010]. C'est d'ailleurs ce même phénomène qui semble être observé à faible densité de courant à 800°C (IV.2. Etude de la densité de courant). Dans cette étude, différentes dilutions ont lieu pouvant modifier légèrement la diffusivité des gaz. Les mécanismes de fréquence caractéristique 0,8 Hz pourraient ainsi être apparentés à de la diffusion, déjà mise en évidence dans les études précédentes. Les mécanismes intervenant à des fréquences supérieures à 1 Hz ne sont pas ici mis en évidence alors qu'ils sont thermiquement activés. Ils sont peut être liés à l'électrode à oxygène. Cette hypothèse ne pourra pas être vérifiée par modification de la P_{O₂} du côté anodique car le compartiment anodique n'est pas étanche.



En laissant un débit d'eau constant mais en modifiant les ratios P_{H_2O}/P_{H_2} à l'OCV, les processus électrochimiques liés au cermet ont pu être identifiés aux fréquences caractéristiques de 0,08 Hz. En même temps, des phénomènes de diffusion au sein du cermet apparaissent vers 0,8 Hz. Les plus hautes fréquences ne varient pas pour ces conditions de fonctionnement étudiées. Une hypothèse serait que les hautes fréquences, activées thermiquement, sont peut être liées à des phénomènes d'activation au sein de l'électrode à oxygène.

6 Identification du comportement électrochimique de la CSC4

Le récapitulatif de l'influence des divers paramètres de fonctionnement sur les fréquences caractéristiques de la CSC4 est synthétisé dans le tableau IV-6 :

Paramètres modifiés	Fréquences caractéristiques	Phénomènes	Electrode concernée
Faibles densités de courant	0,03 Hz + 0,5 Hz	Conversion + (processus électrochimique)	Oxygène + Hydrogène
Fortes densités de courant	0,1Hz + 2 Hz	Conversion + (diffusion)	Oxygène + Hydrogène
Débites	0,08 Hz + 2 + 20 Hz	Conversion + (diffusion)	Hydrogène
Dilution cathodique	2Hz + 20 Hz	Diffusion	Hydrogène
Températures	2 Hz à 1000 Hz	Processus activés thermiquement	Oxygène + Hydrogène
P_{H_2O}/P_{H_2}	0,05 Hz + 1 Hz	Processus électrochimiques + (diffusion)	Hydrogène

Tableau IV-6 : Tableau phénoménologique de l'influence des paramètres de fonctionnement sur les fréquences caractéristiques de la CSC4

Compte tenu des éléments présentés ci-dessus, la cellule se décompose comme représenté à la figure IV-22.

Comme on peut le constater, pour cette cellule, les phénomènes de transport de masse et de transfert de charges se déroulent en partie aux mêmes fréquences. Sur d'autres cellules, les phénomènes de diffusion-conversion sont plutôt caractérisés aux basses fréquences et l'activation aux hautes fréquences permettant ainsi de séparer les contributions des électrodes des mécanismes de transport de masse [Graves2011, Hauch2007].

Pour la cellule CSC4, les phénomènes d'activation apparaissent dès les basses fréquences tout comme les phénomènes de conversion et de diffusion. Ainsi chaque phénomène ne peut être identifié par une fréquence caractéristique distincte des autres.

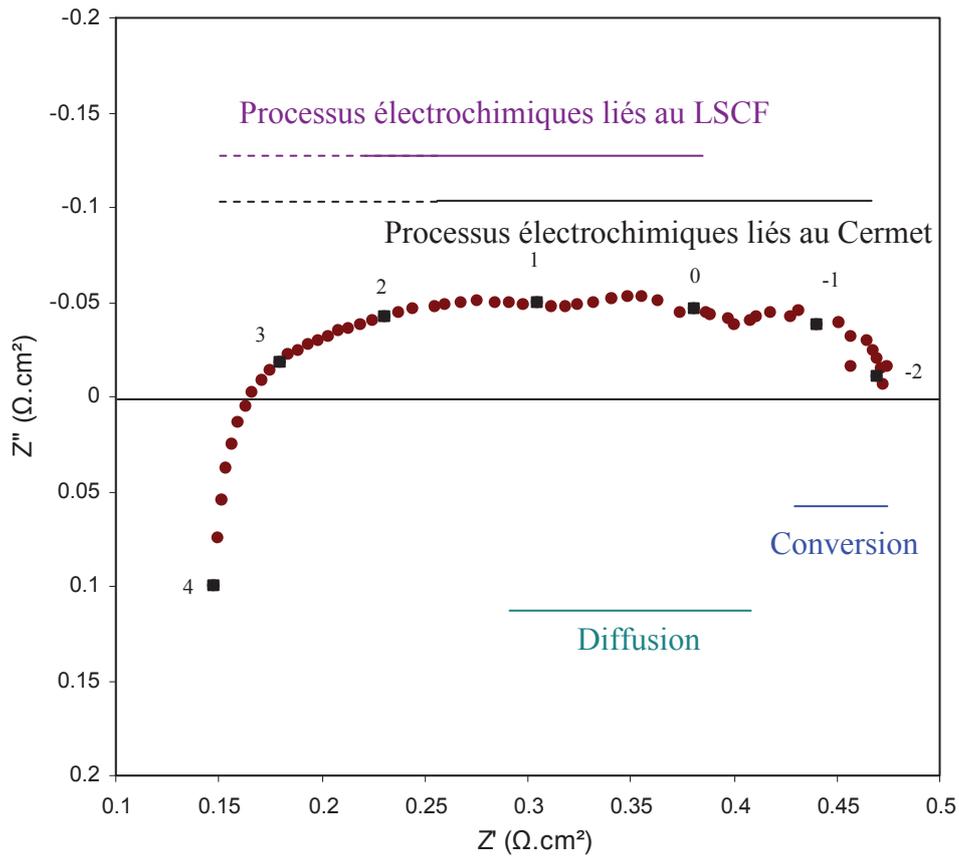
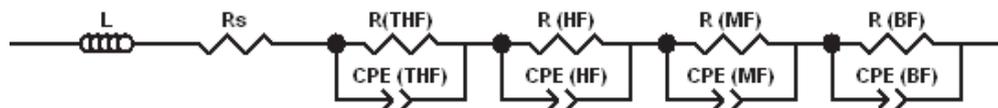


Figure IV-22 : Décomposition et identification des différents phénomènes se déroulant au sein de la cellule CSC4 à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 , 100% Air, à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$

Pour la suite de l'étude en durabilité, il a été choisi de modéliser la réponse électrochimique de la cellule par un circuit électrique équivalent.

Au vu de l'allure des diagrammes ADIS et des diagrammes d'impédance réalisés sous différentes conditions opératoires (température, densité de courant, pressions partielles de vapeur d'eau), il a été choisi de modéliser la cellule de référence à l'aide de 4 contributions en série. Par simplicité, chaque contribution est caractérisée par une résistance R en parallèle avec un CPE (de paramètres Q et n).

Le circuit électrique équivalent ainsi que les différentes contributions dans le plan de Nyquist sont représentées ci-dessous (figure IV-23).



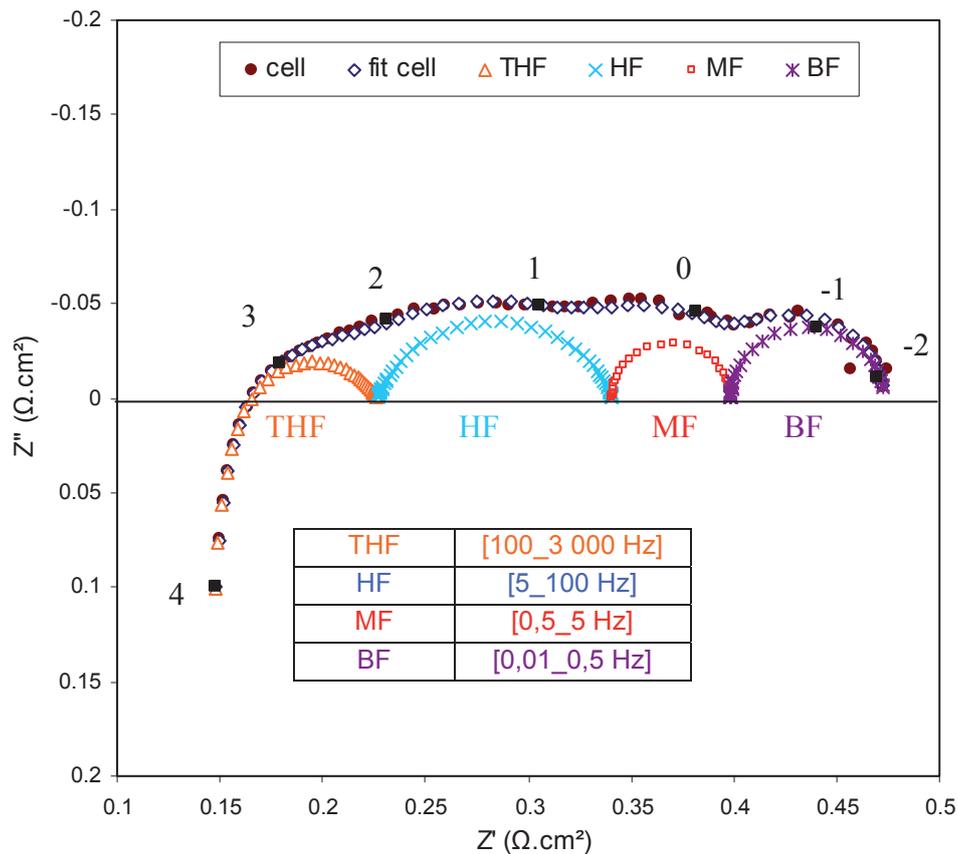


Figure IV-23 : Décomposition type d'un diagramme d'impédance de la CSC4 à 800°C, sous 90 % vol. H₂O+10%vol. H₂ côté cathodique et 100%vol. air côté anodique sous $i_{dc}=-0,5$ A/cm², débits d'entrée cathodique/anodique = 12 NmL/min/cm² et circuit électrique équivalent associé.

Le logiciel utilisé dans cette étude permettant d'identifier les paramètres de ce circuit est ZView.

Sur la figure IV-23, le diagramme expérimental de la cellule totale à 800°C sous 90% vol. H₂O + 10% vol. H₂ et 100% vol. air à $i_{dc}=-0,5$ A/cm² est représenté en brun et les données modélisées en bleu.

- L'inductance (L) modélise la partie inductive du diagramme ($Z''>0$) aux hautes fréquences
- la résistance série R_s représente la partie ohmique de la cellule et inclut les résistances de contact
- ensuite de gauche à droite sont représentés :
 - en orange la contribution des Très Hautes Fréquences (THF : 100-3 000 Hz)
 - puis en bleu celle des Hautes Fréquences (HF : 5-100 Hz)
 - en rouge les Moyennes Fréquences (MF : 0,5-5 Hz)
 - et enfin en violet les Basses Fréquences (BF : 0,01-0,5 Hz).

Les différentes contributions sont nommées par leurs domaines de fréquences caractéristiques. Ces notations seront utilisées dans toute la suite de l'étude.

Ce circuit électrique équivalent nécessite donc 14 paramètres à déterminer afin de faire correspondre le modèle aux données expérimentales. Malgré ce grand nombre de paramètres, il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales mesurées aux bornes de la cellule totale (en brun sur la figure IV-23) et les données modélisées des différentes contributions (en bleu sur la figure IV-23). L'erreur $(Z_{\text{mesuré}} - Z_{\text{fit}}) / Z_{\text{mesuré}}$ est inférieure à 7%.

Bien qu'il y ait sans doute plus de 4 contributions au sein de la cellule, car le système est complexe, notre choix s'est porté sur le nombre de contributions minimum. En effet, pour obtenir une bonne qualité de fit avec seulement trois contributions, il est difficile de représenter fidèlement la réponse électrochimique de la cellule comme le montrent les schémas ci-dessous :

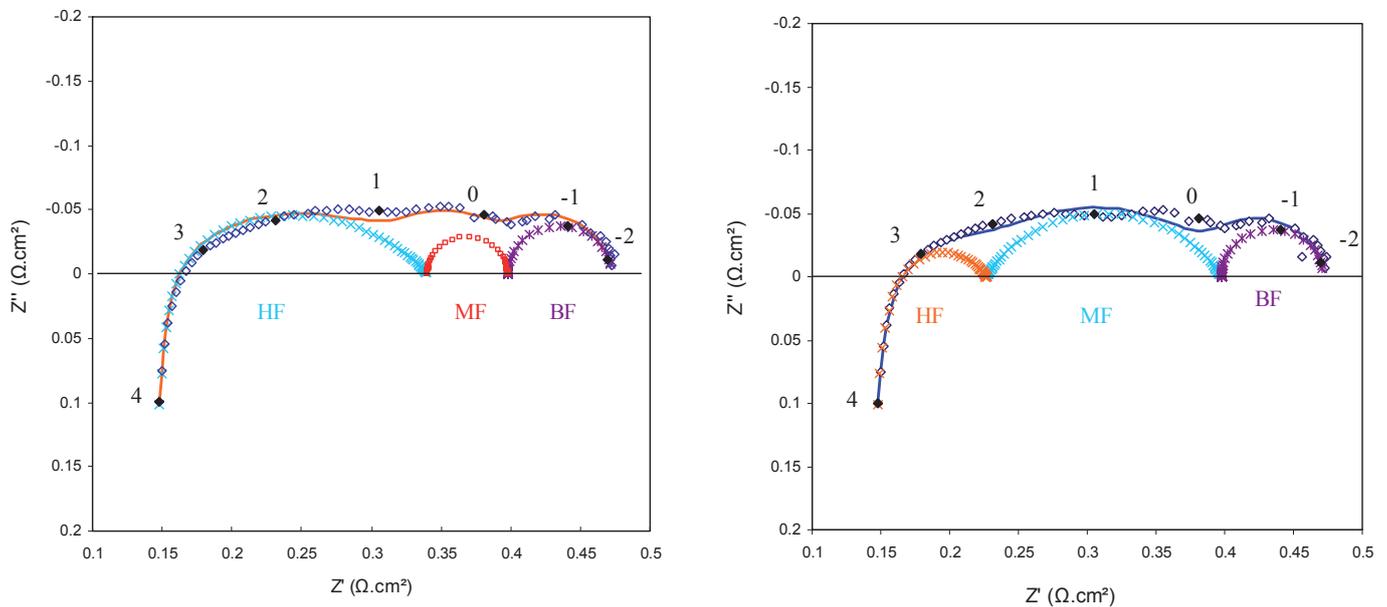


Figure IV-24 : Diagrammes d'impédance de la CSC4 modélisés avec 3 contributions à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air du côté anodique, débits d'entrée cathodique/anodique = 12 NmL/min/cm²

En conclusion les fréquences de la cellule peuvent se décomposer comme ci-après :

Fréquences Hz	Conversion	Diffusion	Réactions électrochimiques	
			Electrode à oxygène	Electrode à hydrogène
BF [0,01_0,5]	x			x
MF [0,5_5]		x	x	x
HF [5_100]		x	x	x
THF [100_3000]			x	x

Tableau IV-7 : Décomposition et identification des différents phénomènes se déroulant au sein de la CSC4

- Les basses fréquences (BF : 0,01-0,5 Hz) sont sensibles aux différents débits d'entrée, mettant ainsi en avant le phénomène de conversion [Primdahl1998]. Il y a toutefois certainement en plus un autre mécanisme lié à un processus électrochimique se déroulant au sein du cermet répondant à ces fréquences là, légèrement sensible à la température, au courant mais surtout à la P_{H_2O} .
- Les moyennes fréquences (MF : 0,5-5 Hz) ont été identifiées comme étant liées à des processus de diffusion principalement au niveau du cermet. Cette hypothèse a été confirmée à plusieurs reprises lors des différentes études. Ces processus sont aussi sensiblement activés thermiquement. Des mécanismes liés à des processus d'activation peuvent également être présents. Ils concerneraient les deux électrodes.
- Les phénomènes apparaissant aux hautes fréquences (HF: 5-100 Hz) sont légèrement sensibles à la température et aux densités de courant : les contributions HF proviennent des réactions électrochimiques aux électrodes. Elles sont liées au phénomène d'activation (comprenant le transfert de charge mais aussi les processus d'adsorption, de désorption et de passivation dans les électrodes...). Il n'est pas possible à ce stade de dissocier les deux électrodes. De plus, les hautes fréquences sont également sensibles à la dilution du côté cathodique : les phénomènes de diffusion dans le cermet pourraient aussi répondre dans cette gamme de fréquence.
- Les phénomènes apparaissant aux très hautes fréquences (THF: 100-3 000 Hz) sont mis en évidence seulement à basse température et sous courant comme le montre la figure IV-18. Ils sont assimilés aux processus électrochimiques des électrodes. Par déduction, ils semblent être liés plutôt à l'électrode à oxygène.

Ainsi dès l'instant initial, les phénomènes se déroulant au sein de la cellule CSC4 sont difficiles à analyser du fait qu'ils répondent tous sensiblement sur la même gamme de fréquence. Afin de pouvoir suivre l'évolution des contributions de la CSC4 au cours du temps, un circuit électrique équivalent a été proposé afin de délimiter les domaines de fréquences des processus mis en jeu lors des mécanismes de dégradation.

Cette étude initiale de caractérisation de la cellule CSC4 est une étape nécessaire pour la suite de l'étude en durabilité. Même si elle a nécessité quelques hypothèses, les mécanismes composant la CSC4 ont été globalement identifiés. Cette étude préliminaire montre à la fois la puissance et les limites de la spectroscopie d'impédance électrochimique : c'est à la fois un outil très performant permettant d'identifier les phénomènes, mais qui peut cependant être complexe à analyser lorsque les phénomènes répondent dans les mêmes gammes de fréquences.

Chapitre V

Comportement en durabilité

1.	VALIDATION DE LA METHODOLOGIE	115
1.1	PILOTAGE POTENTIOSTATIQUE/GALVANOSTATIQUE	115
1.1.1	<i>Pilotage en mode galvanostatique</i>	116
1.1.2	<i>Pilotage en mode potentiostatique</i>	118
1.1.3	<i>Comparaison pilotage en mode galvanostatique et potentiostatique</i>	120
1.2	REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS	122
1.2.1	<i>Effet cellule</i>	122
1.2.2	<i>Effet de la durée d'étude</i>	124
2	INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT SUR LE COMPORTEMENT EN DURABILITE DE LA CSC4	126
2.1	ETUDE DU TAUX DE CONVERSION A DENSITE DE COURANT CONSTANTE	127
2.1.1	<i>Conditions expérimentales</i>	127
2.1.2	<i>Evolution de la tension</i>	127
2.1.3	<i>Evolution des caractéristiques électrochimiques</i>	130
2.2	ETUDE DE LA DENSITE DE COURANT A TAUX DE CONVERSION CONSTANT	136
2.2.1	<i>Conditions expérimentales</i>	136
2.2.2	<i>Evolution de la tension</i>	137
2.2.3	<i>Evolution des caractéristiques électrochimiques</i>	139
2.3	EFFET COUPLE DE L'ETUDE DU TAUX DE CONVERSION ET DE LA DENSITE DE COURANT A DEBITS CONSTANTS	144
2.3.1	<i>Conditions expérimentales</i>	144
2.3.2	<i>Evolution de la tension</i>	144
2.3.3	<i>Evolution des caractéristiques électrochimiques</i>	147
2.3.4	<i>Comparaison des études séquentielles de 200 heures et stationnaires de 1000 heures</i>	151
2.4	CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT EN DURABILITE	155
2.4.1	<i>Influence de la densité de courant sur le comportement en durabilité de la CSC4</i>	155
2.4.2	<i>Influence du taux de conversion sur le comportement en durabilité de la CSC4</i>	156
2.4.3	<i>Influence du débit cathodique d'entrée</i>	158
3	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS 160	
3.1	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE	160
3.2	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE	161
3.2.1	<i>Caractérisations post-tests par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS)</i>	161
3.2.2	<i>Caractérisations post-tests par diffraction des Rayons X (DRX)</i>	166
3.2.3	<i>Caractérisations post-tests par spectroscopie Raman</i>	168
3.3	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES POST-TESTS A L'ECHELLE NANOMETRIQUE PAR FLUORESCENCE X	171
3.3.1	<i>Caractérisations post-tests de la cellule neuve par fluorescence X</i>	171
3.3.2	<i>Caractérisations post-tests de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à -0,8 A/cm² par fluorescence X</i>	174
3.4	CONCLUSION SUR LES ANALYSES POST-TESTS	176

La cellule CSC4 caractérisée électrochimiquement à l'état initial au chapitre précédent est dans cette partie étudiée en durabilité. Pour cela des fonctionnements séquentiels par paliers de 200 heures sous différentes conditions de fonctionnement sont réalisés puis comparés. Cette étude se focalise principalement sur l'influence du taux de conversion et de la densité de courant sur la durabilité de la CSC4. L'influence de la température n'est pas traitée.

Des essais en conditions stationnaires sont également menés pendant 1000 heures. Cette étude est complétée par des caractérisations post tests sur ces cellules afin d'analyser les endommagements subis par les monocellules. Les caractérisations physico-chimiques et microstructurales sont réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à de la Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS), par Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Raman et nano fluorescence X. Ces caractérisations allant de l'échelle microscopique à nanométrique doivent servir à faire le lien entre les baisses des performances électrochimiques de la cellule observées et l'évolution de la microstructure et/ou de la composition chimique des matériaux constitutifs de la cellule.

1. Validation de la méthodologie

Avant toute chose, il est important de définir un protocole de pilotage. En effet, pour conduire un essai de durabilité, il existe 2 types de pilotage : le pilotage en mode galvanostatique et le pilotage en mode potentiostatique. Dans le premier cas, le courant est imposé et la tension mesurée. Dans le second cas, c'est la tension qui est fixée et le courant qui est enregistré. Comme expliqué dans le chapitre I (paragraphe 3.6. Les différents modes de fonctionnement), suivant la tension fixée, le fonctionnement sera endothermique, exothermique ou autotherme. Un essai en pilotage en tension a donc été réalisé pour fixer le mode thermique et évaluer si cela a un effet par rapport à un pilotage en courant où les échanges thermiques évoluent avec la variation de la tension. Une étude comparative des deux modes de fonctionnement introduira ce chapitre. Ensuite, avant de réaliser des études en durabilité, il est important de vérifier aussi la validité et la reproductibilité des mesures afin d'estimer les erreurs commises. Ce sera le second point abordé dans ce paragraphe.

1.1 Pilotage potentiostatique/galvanostatique

A des fins de comparaison, 2 essais de 1000 heures ont été réalisés à 800°C dans les mêmes conditions gaz (90% vol. H₂O, 10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique, débits totaux 12 NmL/min/cm²), l'un en pilotage courant à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ et l'autre en pilotage tension à U initialement équivalent à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ ($U_{i=-0,5 \text{ A/cm}^2}$). Les états initiaux des deux cellules étudiées ont préalablement été choisis les plus similaires possible afin de mieux les comparer (écart de tension à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2 < 1\%$). Leurs comportements au cours du temps sont étudiés et comparés. Notons que dans ces conditions, avec une tension initiale de 1038 mV, la réaction est endothermique à $t=0$.

1.1.1 Pilotage en mode galvanostatique

Pour l'essai en pilotage courant à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$, le taux de conversion reste constant à $SC=34\%$. La tension et la température sont mesurées au cours du temps. La vitesse de dégradation est évaluée par l'augmentation de la tension : ΔU en $\text{mV}/1000\text{h}$. Le suivi de la tension du test de 1000 heures piloté en mode galvanostatique est représenté en rouge sur la figure V-1. Elle varie de 1038 mV à 1135 mV après 1000 heures de fonctionnement soit $\Delta U=97 \text{ mV}/1000\text{h}$ ou encore $dr=9,3\%/1000\text{h}$. La température reste quant à elle constante à 801°C , elle est représentée en noir sur la figure V-1. A la fin de l'étude la tension finale est de 1135 mV, la cellule est donc restée en mode endothermique tout le long de l'étude. Et l'OCV est resté constamment à 829 mV durant toute l'étude.

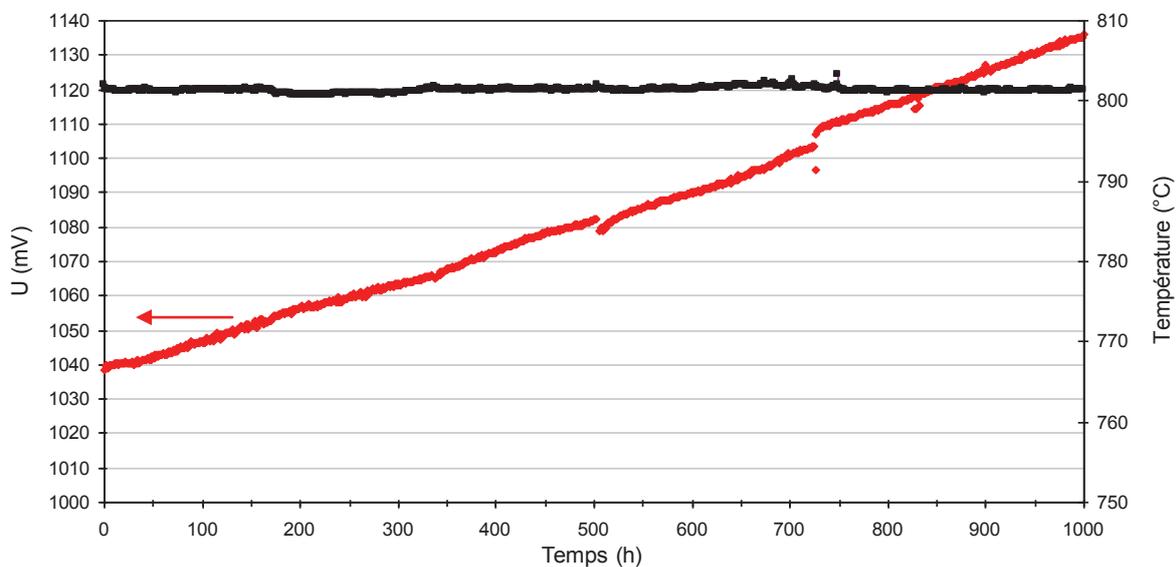


Figure V-1 : Evolution de la tension et de la température lors de l'étude en pilotage en mode galvanostatique à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits cathodique/anodique=12 NmL/min/cm², pendant 1000 heures

Des mesures par voltampérométrie sont réalisées toutes les 200 heures et sont représentées sur la figure V-2. A partir de ces courbes i - V , il est possible de retrouver le suivi de la variation de la tension au cours du temps à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ (schématisé en pointillés sur la figure V-2). Il y a moins de 2% d'écart entre les valeurs issues du suivi de la tension et celles relevées sur les courbes i - V .

A l'aide des courbes i - V , il est également possible de suivre la pente de ces courbes appelée aussi ASR (Area Specific Resistance) au point de fonctionnement considéré au cours du temps. Son évolution au cours du temps est représentée sur la figure V-3. L'ASR passe quasi linéairement de $ASR_{t=0\text{h}}=0,42 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $ASR_{t=1000\text{h}}=0,62 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 1000h de fonctionnement à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$, soit une augmentation de 48% /1000h.

A noter que la cellule a fonctionné en mode endothermique pendant cet essai ($U < 1,29\text{V}$) et qu'aucune variation de température n'a été détectée pendant cette étude.

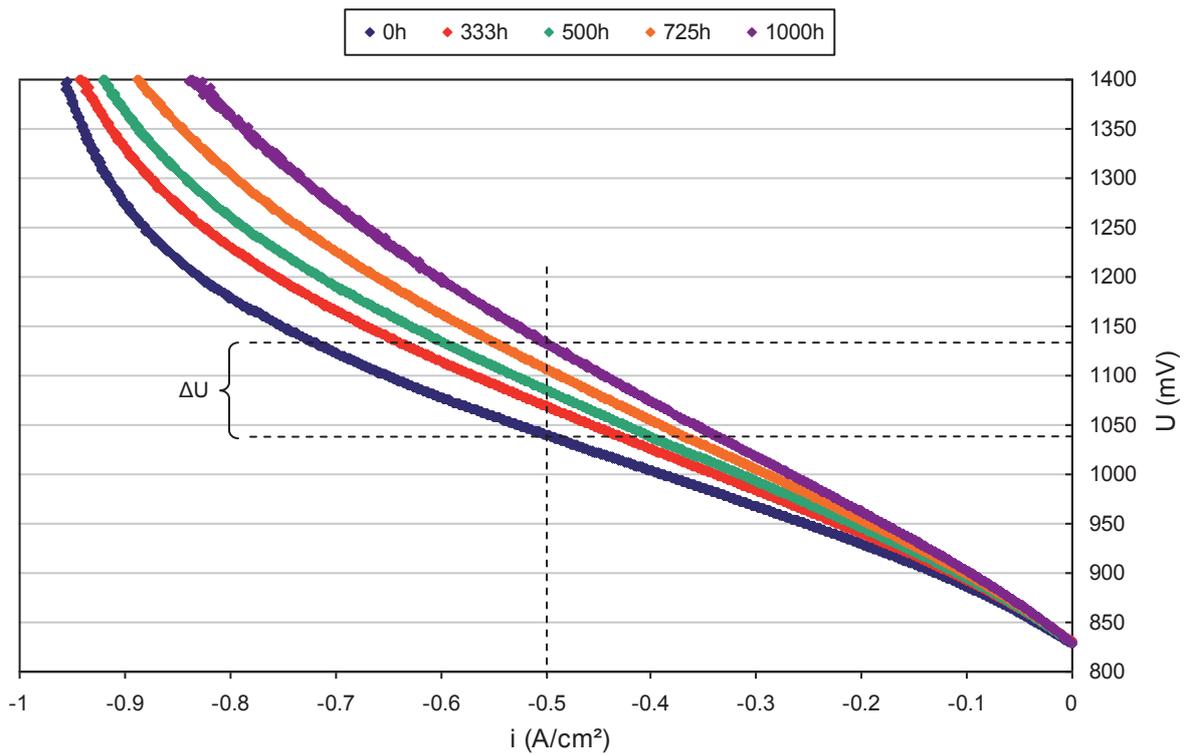


Figure V-2 : Evolution des courbes i-V lors de l'étude en pilotage en mode galvanostatique à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits cathodique/anodique = 12 NmL/min/cm^2

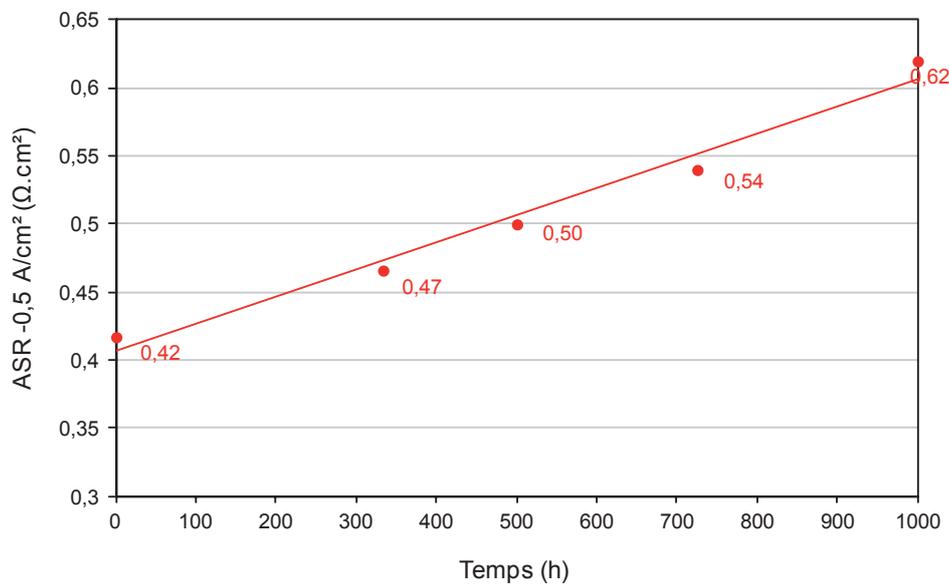


Figure V-3 : Evolution de l'ASR calculée à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ lors de l'étude en pilotage en mode galvanostatique à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique pendant 1000 heures à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$

1.1.2 Pilotage en mode potentiostatique

Pour l'essai piloté en tension, la tension initiale est fixée à $U_{i=-0,5A/cm^2} = 1036$ mV équivalent à $i=-0,5$ A/cm² de façon à pouvoir comparer les deux essais. Au cours du temps la densité de courant diminue (en valeur absolue) : la production d'hydrogène est de plus en plus faible. La vitesse de dégradation est évaluée par la baisse de densité de courant : Δi en A/cm² /1000h. La densité de courant passe initialement de -0,50 A/cm² à -0,33 A/cm² après 1000h de fonctionnement, soit une dégradation de $\Delta i=0,17$ A/cm² /1000h, ou encore 34% /1000h. La densité de courant ainsi que la température sont représentées en fonction du temps respectivement en bleu et en noir sur la figure V-4.

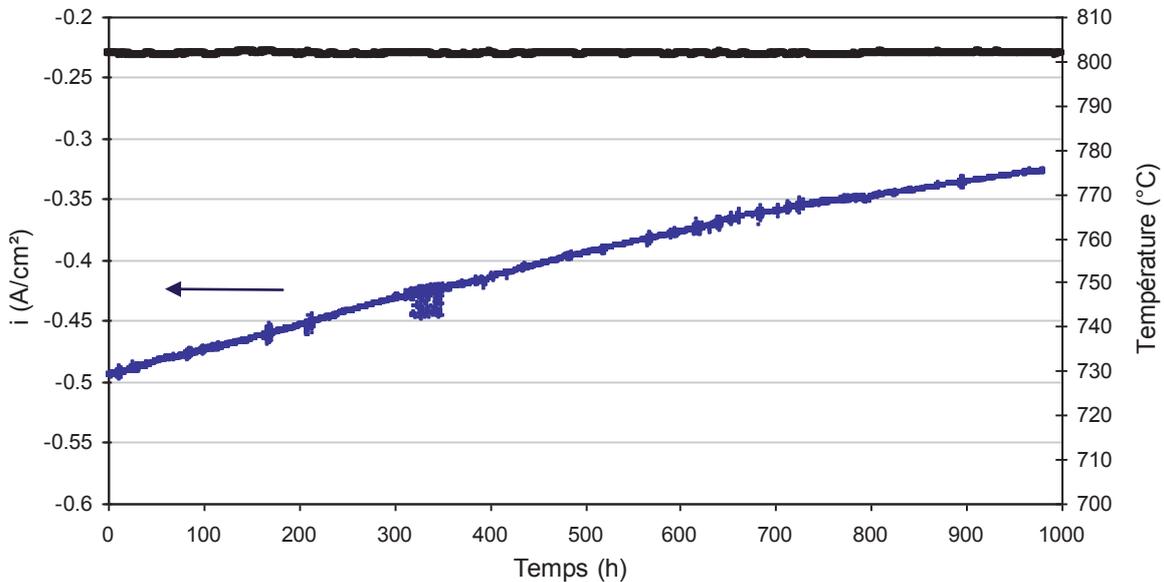
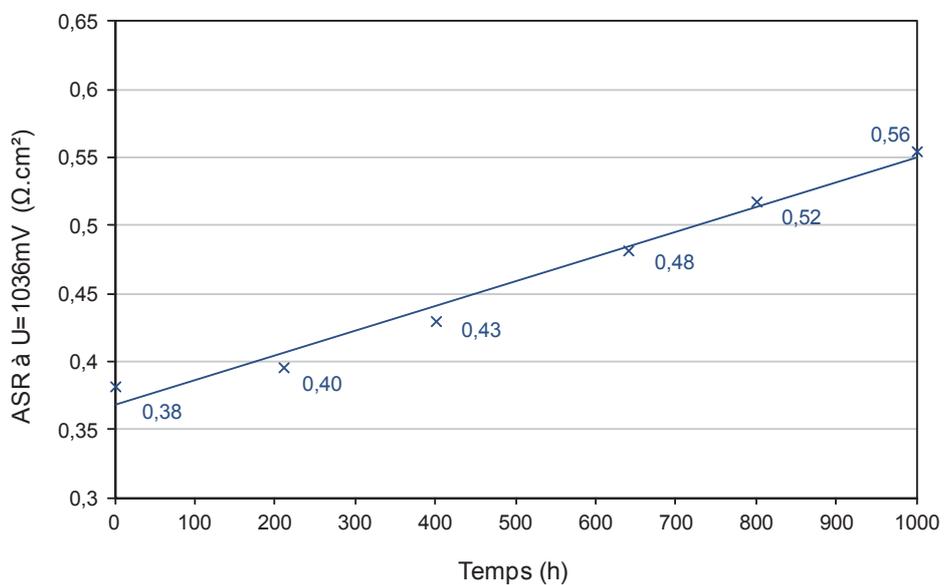
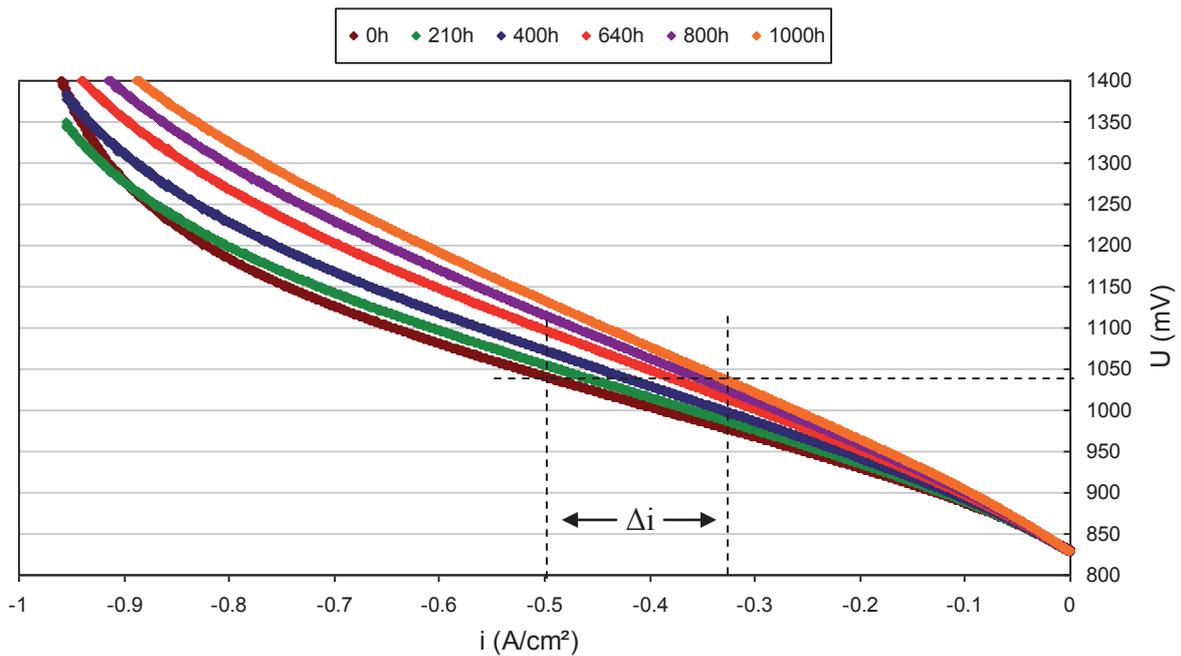


Figure V-4 : Evolution de l'intensité et de la température lors de l'étude en pilotage potentiostatique à $U=1036$ mV= $U_{i=-0,5A/cm^2}$ à $t=0$ h à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique pendant 1000 heures

La température mesurée reste constante à 802°C pendant toute la durée de l'étude. Et le taux de conversion passe de SC=34% initialement à SC=23% après 1000 heures de fonctionnement. L'OCV reste quasiment constant au cours de l'étude, il passe initialement de 831 à 829 mV.

De la même manière que précédemment, à partir des courbes i - V réalisées toutes les 200 heures environ il est possible de suivre l'évolution de la densité de courant à $U=1036$ mV. Elle est représentée par des pointillées sur la figure V-5. L'évolution des ASR calculées à $U=1036$ mV au cours du temps est également représentée sur la figure V-6 : celle-ci passe quasi-linéairement de $ASR_{t=0h}=0,38$ Ω .cm² à $ASR_{t=1000h}=0,56$ Ω .cm², soit une augmentation de 47% /1000h.



1.1.3 Comparaison pilotage en mode galvanostatique et potentiostatique

A des fins de comparaison, l'évolution de la tension lors de l'étude en pilotage galvanostatique à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ est comparée à celle de l'étude en pilotage potentiostatique relevée sur les courbes i - V réalisées au cours du temps pour une densité de courant fixée à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$. Elles sont respectivement représentées en rouge et par des croix bleues sur la figure V-7.

Quel que soit le mode de pilotage, il y a moins de 1% d'écart entre les tensions mesurées au cours du temps.

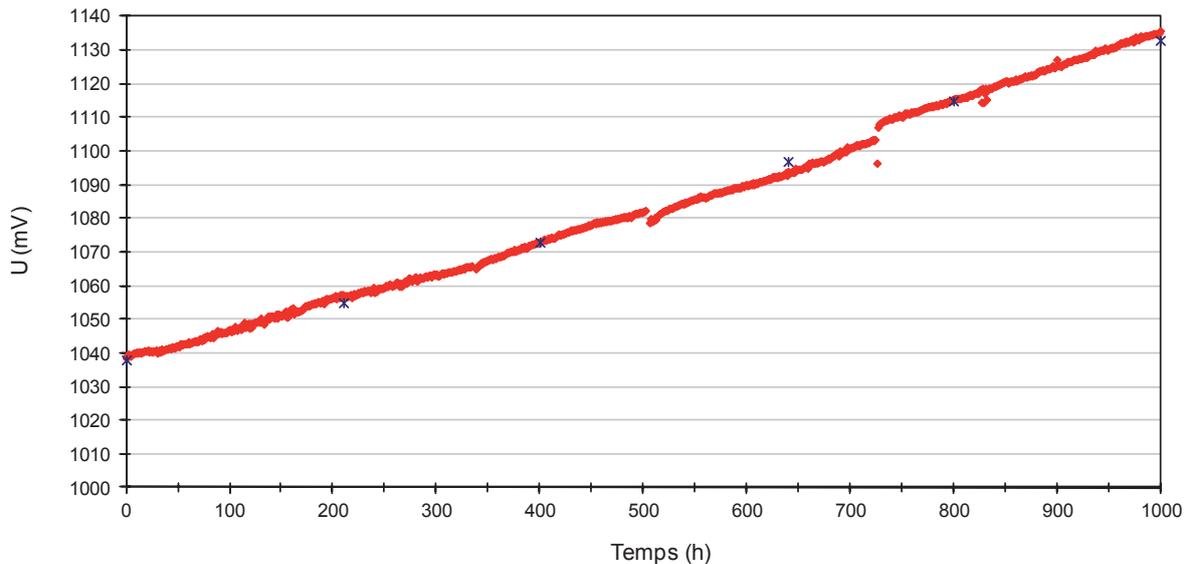


Figure V-7 : Evolution de la tension de l'essai en pilotage galvanostatique (rouge) et de celle issue de l'étude en pilotage potentiostatique relevée à l'aide des courbes i - V à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ (croix bleues). Etudes de 1000 heures à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

La comparaison entre l'évolution de la densité de courant lors de l'essai en pilotage potentiostatique et la densité de courant relevée sur les courbes i - V de l'essai piloté en mode galvanostatique à $U=1036 \text{ mV}$ au cours du temps a également été faite. Il s'avère qu'il y a moins de 5% d'écart sur la densité de courant entre les deux modes de pilotage.

A titre de comparaison, l'évolution des ASRs calculées à $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$ dans les deux essais de pilotage tension et courant est représentée sur la figure V-8. Les ASRs calculées aux mêmes points de fonctionnement sont du même ordre de grandeur et évoluent linéairement à la même vitesse quel que soit le mode de pilotage choisi. Il en est de même pour les ASRs calculées à $U=1036 \text{ mV}$ dans les deux essais.

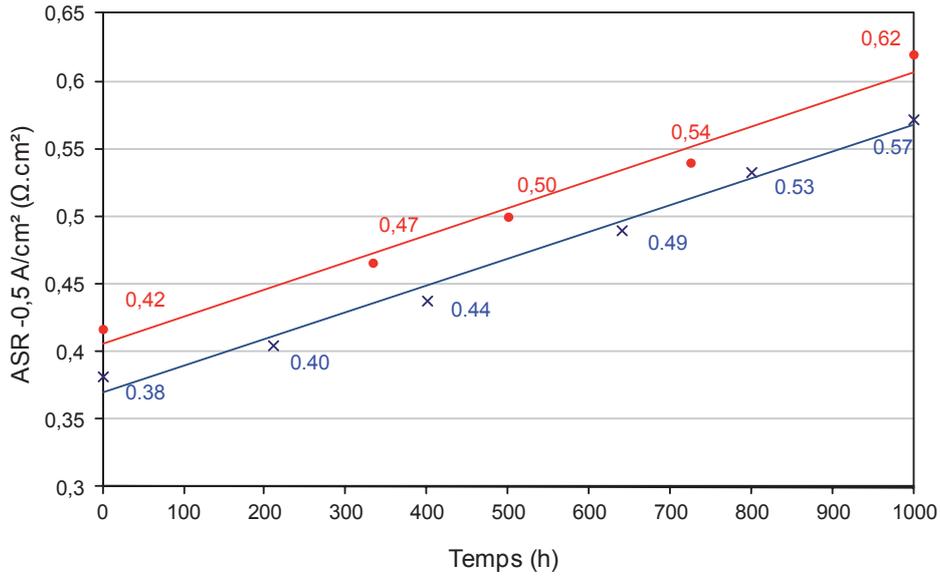


Figure V-8 : Evolution des ASRs calculées à $i=-0,5$ A/cm² de l'essai en pilotage galvanostatique (ronds rouges) et de celles issues de l'étude en pilotage potentiostatique calculées à l'aide des courbes i-V à $i=-0,5$ A/cm² (croix bleues).

Le comportement en durabilité est donc sensiblement le même dans le cas de la monocellule CSC4 testée en mode endothermique et pilotée en modes potentiostatique ou galvanostatique ($U=1036$ mV ou $i=-0.5$ A/cm²). A noter que l'étude en pilotage galvanostatique a été réalisée en mode endothermique uniquement, en configuration monocellule et que dans ce cas les variations de température ne sont peut-être pas assez marquées pour être détectées dans notre configuration d'essai et pour engendrer une différence de comportement avec l'essai piloté en mode potentiostatique. En effet, d'après Laurencin *et al.* [Laurencin2011] la variation de température calculée à l'interface cathode/électrolyte (pour une cellule à électrolyte support dans cette étude) est de 10°C environ en mode endothermique et de 60°C environ en mode exothermique (à 1,5V). Des études complémentaires portant sur l'influence du mode thermique sont envisagées sur la CSC4. Celles-ci seront menées sur des cellules de grandes surfaces en configuration stack pour mieux appréhender l'effet de la température sur la dégradation.

Un autre point important est la différence des taux de dégradation obtenus. En pilotage en mode potentiostatique, le taux de dégradation est de l'ordre de 34% /1000h alors qu'en pilotage galvanostatique il est de 9,3% /1000h. Le premier est issu de la diminution de la densité de courant et l'autre de l'augmentation de la tension. Les deux sont en pourcentage mais les valeurs sont totalement différentes. Cette différence est mathématique et visible sur les profils des courbes i-V (figures V-2 et V-5). Ceci montre bien l'importance de préciser le mode de calcul du taux de dégradation (cf Chapitre III). Quel que soit le mode de pilotage utilisé, la dégradation de l'ASR calculée à $i=-0,5$ A/cm² est quasi linéaire pendant 1000 heures, avec une vitesse de 0,2 Ω.cm² / 1 000 h dans nos conditions d'essai.

Le pilotage en mode galvanostatique est plus utilisé *a priori* en recherche pour l'étude des empilements car le pilotage y est plus simple, et plus homogène pour chaque cellule. D'un point de vue applicatif, le fait de travailler à densité de courant constante permet aussi de garantir une quantité d'hydrogène produite. Par la suite, les essais de durabilité seront pilotés en mode galvanostatique et les taux de dégradation seront calculés à partir de l'augmentation de la tension.

1.2 Reproductibilité des essais

Pour les études en durabilité il est important d'avoir des mesures fiables et reproductibles. Les problèmes de reproductibilité d'un essai à l'autre peuvent avoir plusieurs origines : ils peuvent provenir de la cellule elle-même, des montages expérimentaux, des appareils de mesure, de l'expérimentateur, des conditions d'essais... Grâce aux différentes techniques d'analyse et aux différents tests réalisés, il est possible de vérifier la reproductibilité des mesures pour ensuite quantifier une barre d'erreur sur les mesures réalisées. Les appareils de mesure, l'expérimentateur et le protocole de montage étant les mêmes pour chaque essai, la reproductibilité de ces paramètres est supposée constante. Cette étude va donc porter sur la reproductibilité des mesures entre deux cellules ayant fonctionné dans les mêmes conditions : c'est l'effet cellule. Nous nous intéresserons également à la reproductibilité des mesures entre une étude de 200 heures extrapolée à 1000 heures et une étude de 1000 heures : c'est l'effet durée d'étude.

A titre indicatif, pour ce travail de thèse plus d'une trentaine de cellules a été testée. En tenant compte des problèmes techniques (coupures électriques, coupures de gaz, mauvaise étanchéité) et de la dispersion sur les performances initiales des cellules, seulement une petite moitié des essais a été exploitée.

1.2.1 Effet cellule

Comme mentionné dans le chapitre III, les cellules utilisées n'ont pas exactement les mêmes performances initiales. La dispersion sur l' $ASR_{1,1V}$ est proche de 20% et celle sur l'intensité à $U=1,1V$ de 9%. Après 1000 heures de fonctionnement à combien sont estimées ces différences ?

Pour répondre à cette question, deux cellules identiques ont fonctionné 1000 heures dans les mêmes conditions : à 800°C, à $i=-0,5 A/cm^2$, avec 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique à un débit cathodique/anodique de 12 NmL/min/cm². A $i=-0,5A/cm^2$, les tensions initiales sont respectivement de 1038 mV et de 1023 mV : il y a donc moins de 2% d'erreur sur la tension initialement, et les OCVs initiaux sont respectivement de 829 et 833 mV soit près de 1% d'écart avec l'OCV théorique. Des différences de montage comme par exemple des différences d'apport gaz ou de différence de

surface de contact de grille avec la cellule peuvent aussi intervenir dans les performances de la cellule et sont intégré dans l'effet cellule.

Le suivi de la tension des deux cellules sur 1000 heures de fonctionnement est représenté sur la figure V-9.

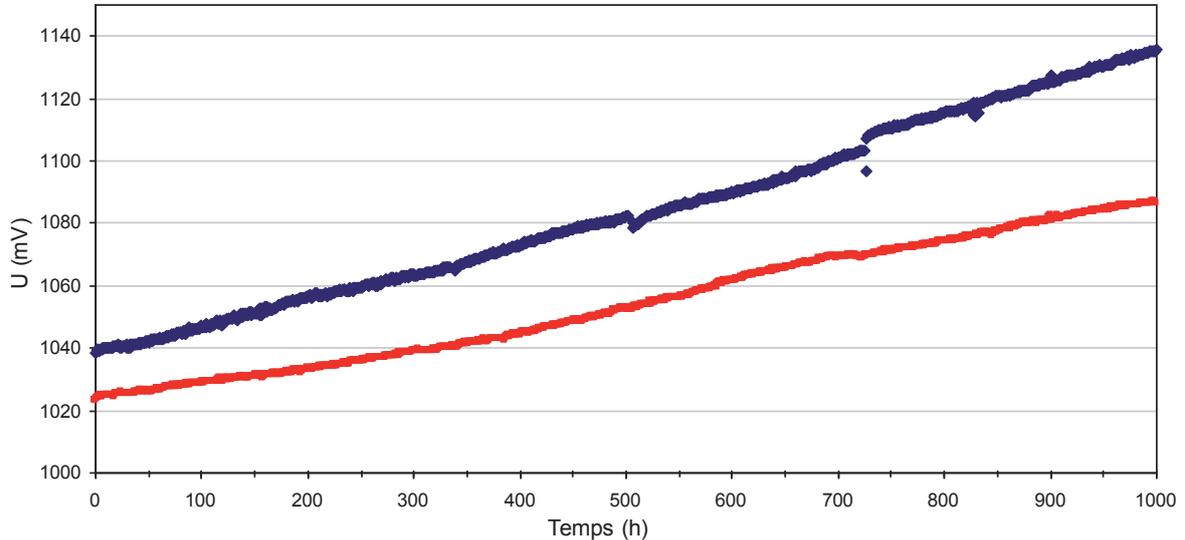


Figure V-9 : Evolution de la tension de deux cellules CSC4 fonctionnant à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air côté anodique pendant 1000 heures à $i=-0,5\text{A}/\text{cm}^2$, débits cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

Après 1000 heures de fonctionnement, les tensions sont respectivement de 1135 mV et de 1086 mV soit un écart de 4,5%. Les OCVs sont restés identiques. Dans le premier cas, la dégradation de la tension vaut $\Delta U=97\text{ mV}/1000\text{h}$ et dans le second $\Delta U=63\text{ mV}/1000\text{h}$. En prenant la valeur moyenne des deux ΔU , la gamme d'erreur sur la mesure du ΔU est alors de l'ordre de 25% uniquement en prenant en compte l'effet cellule.

L'évolution des ASR mesurées à $i=-0,5\text{ A}/\text{cm}^2$ est présentée sur la figure V-10. Initialement l'écart sur l'ASR mesuré à $i=-0,5\text{ A}/\text{cm}^2$ est déjà de 20% entre les deux cellules. En prenant la valeur moyenne des deux ASRs (soit $0,39\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$), l'écart type sur l'ASR initiale est de 10%. Après 1000 heures de fonctionnement cet écart reste identique.

L'étude de durabilité est également suivie par SIE. Il est alors possible de suivre l'évolution des résistances totale, de polarisation et série pour chaque étude. L'écart type sur la résistance totale entre ces deux cellules est identique à celui de l'ASR, c'est à dire 10% avant et après 1000 heures de fonctionnement ; celui de la résistance série est seulement de 3% après 1000 heures de fonctionnement et celui de la résistance de polarisation de 8%.

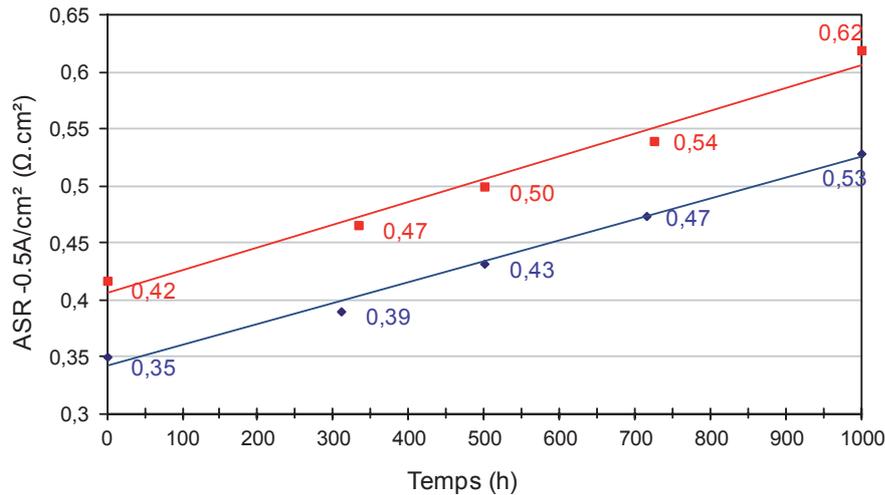


Figure V-10 : Evolution des ASRs mesurées à $i=-0,5$ A/cm² de deux cellules CSC4 fonctionnant à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique pendant 1000 heures à $i=-0,5$ A/cm², débits cathodique/anodique= 12 NmL/min/cm²

Notons que pour l'ensemble des études, deux lots de cellules provenant du même fabricant mais fabriqués à des dates différentes ont été utilisés. Il s'avère que les performances du premier lot de cellules sont globalement moins bonnes que celles du deuxième lot : l'ASR à 1,1V du premier lot est plus élevée de près de 30% par rapport à celle du deuxième lot. Les résultats présentés dans ce manuscrit ne tiennent compte que des cellules du deuxième lot.

Il y a donc près de 25% d'écart type sur le taux de dégradation ($\Delta U/1000h$), 10% sur les ASR calculées aux points de fonctionnement et les résistances totales, 8% sur les résistances de polarisation et 3% sur les résistances série du fait en partie de la non reproductibilité de la cellule et de son montage.

Pour toutes les autres études, potentiellement effectuées pour un point de fonctionnement différent, on pourra généraliser cet ordre de grandeur de l'écart-type.

1.2.2 Effet de la durée d'étude

Un autre paramètre, pouvant modifier les calculs de taux de dégradation, est la durée de l'essai. Obtient-on le même résultat avec un essai réalisé sur 200 heures ou sur 1000 heures ? 200 heures d'essai sont-elles suffisantes pour annoncer un taux de dégradation fiable ?

Pour répondre à ces questions, des essais de 1000 heures sont comparés avec des essais séquentiels par paliers de 200 heures. Les essais sont réalisés à 800°C, 90% vol. H₂O et 10% H₂ vol. côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits constants et à différentes densités de courant : -0,2 ; -0,5 et -0,8 A/cm². Des cellules différentes ont été utilisées pour

chaque essai de 1000 heures et pour l'étude en paliers séquentiels de 200 heures (-0,2/-0,5/-0,8/-0,5/-0,2 A/cm²). Ces études seront reprises plus en détails dans la suite de ce chapitre. Les différents taux de dégradation pour les différentes durées d'étude réalisées sont résumés dans le tableau V-1; les études réalisées sur 200 heures sont représentées en grisé et celles réalisées sur 1000 heures en blanc. Il y a plusieurs valeurs grisées correspondant aux différents paliers réalisés.

i A/cm ²	SC %	t essai h	ΔU mV/1000h	dr % /1000h
0.2	14	1000	40	4.3
0.2	14	200	48	5.4
0.2	14	200	55	5.5
0.5	34	1000	63	6.2
0.5	34	1000	97	9.4
0.5	34	200	99	9.4
0.5	34	200	95	8.6
0.8	55	1000	142	12.6
0.8	55	200	110	8.9

Tableau V-1 : Taux de dégradation calculés pendant les études séquentielles par paliers de 200 heures (cases grisées) et en fonctionnement stationnaire de 1000 heures (cases blanches) à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique à i=-0,2 ; -0,5 et -0,8 A/cm², débits cathodique/anodique= 12 NmL/min/cm²

L'étude de l'influence d'un paramètre de fonctionnement par des paliers séquentiels de 200 heures permet un gain de temps et de s'affranchir de l'effet cellule. Par contre, un changement de comportement survenant au-delà de 200 heures de fonctionnement ne pourra pas être clairement mis en évidence. Dans cette étude, le fait d'extrapoler les résultats de 200 heures à 1000 heures de fonctionnement, suppose que le comportement de la tension au cours du temps est linéaire et constant. Avec ces hypothèses, les taux de dégradations issus de l'étude séquentielle par paliers de 200 heures sont comparés à ceux de l'étude stationnaire de 1000 heures. Les taux de dégradation ΔU peuvent aussi bien être identiques à ceux calculés pendant les essais de 1000 heures comme différents, avec un écart type de 50% au maximum. L'écart type à la valeur moyenne est alors de l'ordre de 30%.

Les valeurs de ΔR pour les résistances totale et de polarisation issues des paliers de 200 heures et extrapolées à 1000 heures de fonctionnement comparées à celles des essais de 1000 heures présentent un écart type autour de 20%. Cependant, pour l'essai à -0,8 A/cm², il peut se rapprocher de 45%. Cette variabilité peut être expliquée par une apparition du courant limite, également variable d'une cellule à l'autre, rendant la conclusion difficile. De plus, du fait de ses faibles valeurs, la résistance série présente un écart type qui peut varier entre 20 et 100%. Il faut aussi noter que dans ces écarts, le paramètre reproductibilité entre cellules intervient dont l'écart type a été estimé à 25% sur le ΔU et 10% environ sur les résistances.

Avec des essais par paliers de 200 heures, l'exploitation des résultats est certes contestable mais le gain de temps est considérable, et ce type d'étude permet de s'affranchir de l'effet reproductibilité entre cellules. C'est pour ces deux raisons qu'une grande partie des essais réalisés dans cette étude sont des essais séquentiels par paliers de 200 heures.

En résumé, la barre d'erreur sur le calcul du taux de dégradation (de la tension) pour les essais de 1000 heures réalisés en conditions stationnaires sur des CSC4 est de 25%. Elle provient en partie de la variabilité des cellules et de leurs montages. Pour les études séquentielles par palier de 200 heures on s'affranchit de la reproductibilité cellule, mais l'erreur provient essentiellement de l'extrapolation du comportement de 200 heures à 1000 heures. On constate que cette extrapolation ne rajoute que 5% sur l'erreur de ΔU .

En ce qui concerne l'évolution des résistances (série R_s , de polarisation R_p et totale R_t), l'effet cellule conduit à un écart type de 10% sur l'évolution de la résistance totale, de 8% sur celle de polarisation et 3% sur la résistance de série. L'effet durée d'étude induit une erreur dont l'écart type est de l'ordre de 20%, ce qui correspond à une augmentation de 10% par rapport à l'effet cellule seule. Dans les conditions de fonctionnement proche du courant limite, l'écart type peut toutefois monter jusqu'à 45% et à plus de 100% parfois pour la résistance série.

2 Influence des paramètres de fonctionnement sur le comportement en durabilité de la CSC4

L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence de certains paramètres de fonctionnement sur la vitesse de dégradation de la cellule. Les paramètres sélectionnés pour cette étude sont :

- le taux de conversion de la vapeur d'eau (SC) à densité de courant fixée
- la densité de courant à SC fixé
- et l'effet couplé de ces deux paramètres à débits d'entrée constants.

Ce choix s'est porté sur ces trois paramètres (SC, densité de courant et effet couplé) pour plusieurs raisons : d'une part d'un point de vue du procédé, ce sont des paramètres influant sur le rendement d'électrolyse et d'autre part, comme indiqué au chapitre II, l'effet de ces paramètres n'est pas clairement établi à l'heure actuelle.

Pour les différentes études réalisées, la température est fixée à 800°C.

2.1 Etude du taux de conversion à densité de courant constante

2.1.1 Conditions expérimentales

La figure V-11 présente le détail de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion (SC). Pour cet essai la densité de courant est constante et le taux de conversion variable est obtenu en modifiant le débit de vapeur d'eau entrant. La densité de courant est fixée à $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ pour pouvoir balayer une large gamme de taux de conversion allant de 17 à 83%. Le premier palier à 34% est un palier de « référence » ayant pour objectif un recalage avec les essais similaires réalisés dans ces mêmes conditions. Le dernier palier également à 34% a pour but d'évaluer si une dégradation irréversible a lieu à l'issue des paliers à plus fort taux de conversion.

Toutes les 200 heures, des mesures par voltampérométrie et par SIE sont réalisées aux différents points de fonctionnement sélectionnés. La température de fonctionnement est de 800°C et les conditions gaz en entrée sont 90% vol. H_2O , 10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique.

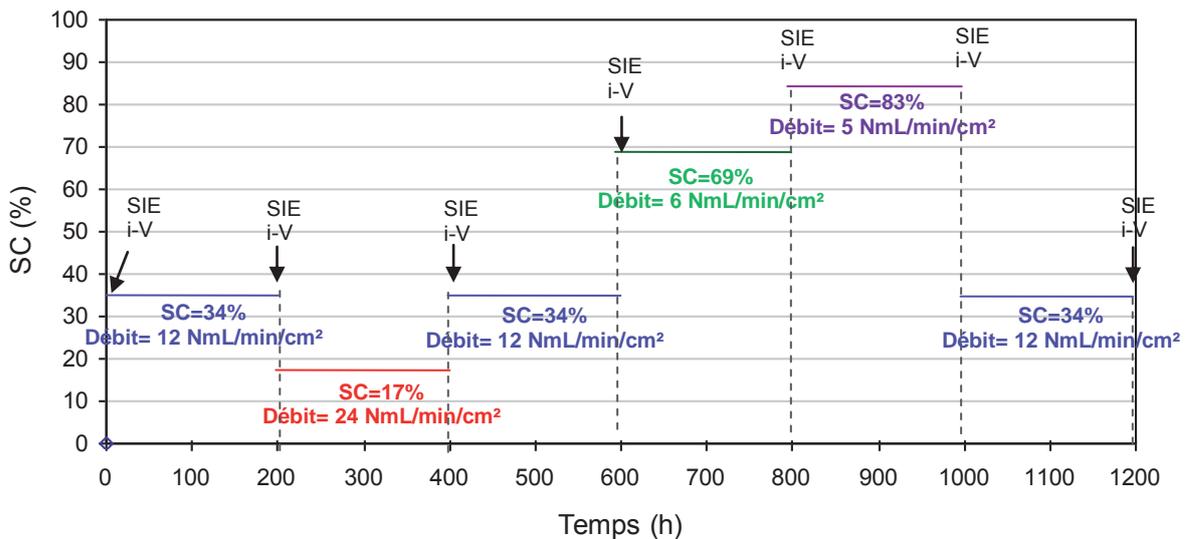


Figure V-11 : Conditions expérimentales pour l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C , à $i = -0.5 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique à différents débits cathodique/anodique

2.1.2 Evolution de la tension

La figure V-12 présente le suivi de la tension de cellule au cours du temps lors de cet essai.

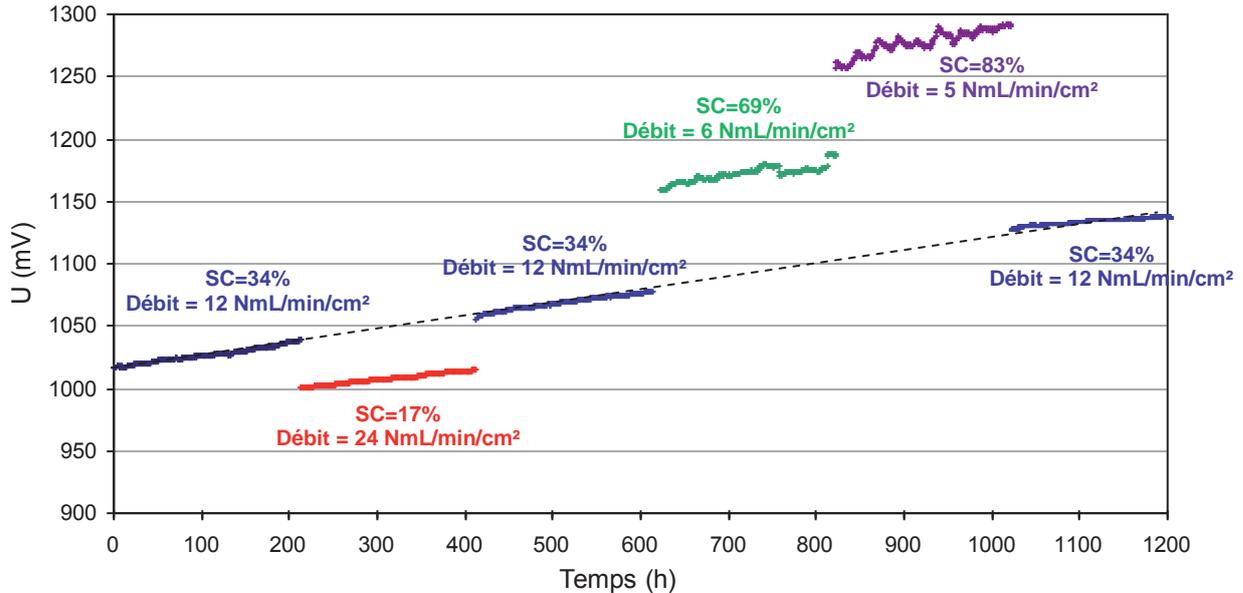


Figure V-12 : Evolution de la tension au cours du temps lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C, à $i=-0.5 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique sur plusieurs paliers de 200 heures à différents débits cathodique/anodique

A des fins de comparaison avec des essais de 1000 heures, les différents taux de dégradation par palier de 200 heures sont extrapolés à 1000 heures de fonctionnement pour chaque taux de conversion et chaque débit. Ils sont récapitulés dans le tableau V-2.

Débit NmL/min/cm ²	SC %	ΔU mV/1000h	dr %/1000h
12	34	108	10,6
24	17	63	6,3
12	34	106	10,0
6	69	142	12,2
5	83	181	14,4
12	34	61	5,4

Tableau V-2 : Taux de dégradation extrapolés à 1000h de fonctionnement lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C, à $i=-0.5 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique sur plusieurs paliers de 200 heures à différents débits cathodique/anodique

Plus le taux de conversion est élevé, plus la dégradation de la tension de la CSC4 est rapide : à SC=17%, $\Delta U=63 \text{ mV} / 1000\text{h}$ alors qu'à SC=83%, $\Delta U=181 \text{ mV} / 1000\text{h}$.

On note que les paliers à des taux de conversion élevés ne conduisent pas à des taux de dégradation plus élevés sur les paliers suivants. Ainsi, pour le dernier palier à SC=34%, malgré les conditions de fonctionnement rencontrées avant, à savoir des paliers à forts taux de conversion, la cellule retrouve sensiblement le même niveau de tension que si elle avait toujours fonctionné à SC=34%. Le dernier palier à SC=34% conduit même à un taux de dégradation plus faible que les deux paliers précédents. Ceci peut être dû au fait que la dégradation n'est peut-être pas linéaire après 1000 heures de fonctionnement. Ce phénomène

a déjà été observé dans la littérature [Hauch2007] et est illustré sur la figure V-13 représentant le taux de dégradation instantané aux différents paliers.

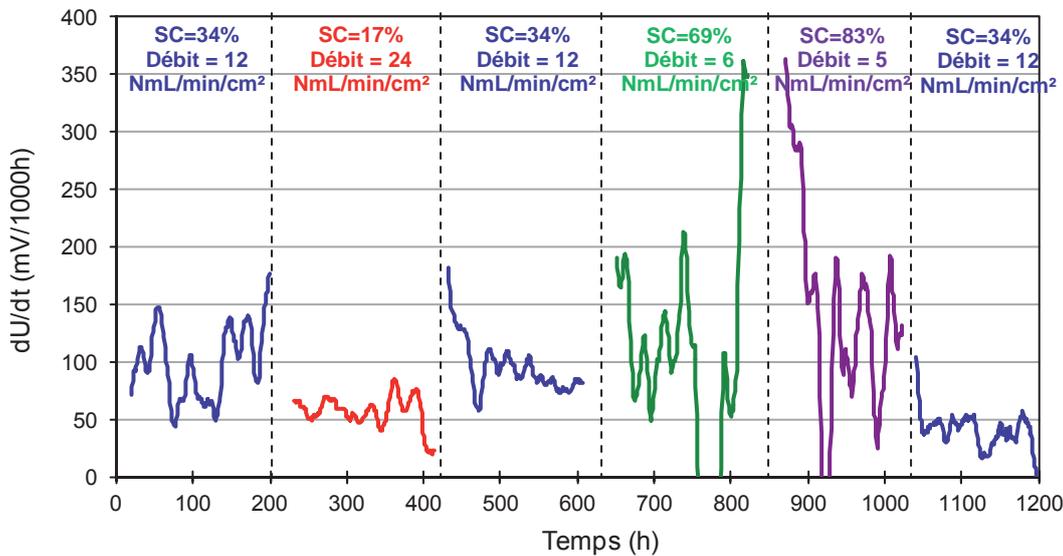


Figure V-13 : Evolution du taux de dégradation instantané au cours du temps lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C, à $i=-0.5 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique sur plusieurs paliers de 200 heures à différents débits cathodique/anodique

Bien que le signal soit très bruité, on note bien que pour le dernier palier à SC=34%, la dégradation instantanée de la tension est de l'ordre de 50 mV /1000h et en décroissance au cours du temps, alors que pour les deux paliers précédents à SC=34%, elle était proche de 100 mV /1000h.

Il est également intéressant de noter que le fonctionnement à fort taux de conversion, qui revient à réaliser l'essai de durabilité dans la zone de courant limite dans nos conditions gaz, conduit certes à une dégradation accélérée mais dans des proportions raisonnables, avec un taux de dégradation de 14% /1000h environ, sans effet d'accélération catastrophique, du moins pour la durée de l'essai considérée et pour la CSC4. C'est un point positif pour la technologie, un fonctionnement en régime appauvri en vapeur d'eau n'étant pas exclu en situation réelle pour cette cellule.

Le fait qu'une cellule ayant été soumise à des taux de dégradation élevés (associés à des SC élevés dans le cas présent) retrouve des taux de dégradation plus faibles quand elle est à nouveau soumise à des SC plus faibles, dans des proportions identiques aux taux de dégradation qu'elle avait au début de l'essai, indique qu'une partie de la dégradation rencontrée aux SC élevés est « réversible ».

La figure V-14 synthétise l'effet du taux de conversion sur le taux de dégradation de la tension.

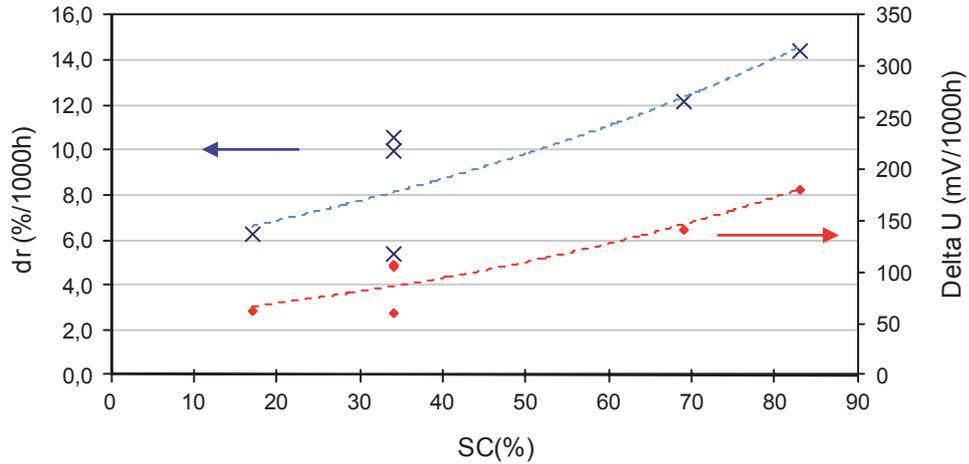


Figure V-14 : Evolution du taux de dégradation de la tension (croix bleues) et de l'augmentation de la tension (losange rouges) extrapolés à 1000 heures de fonctionnement pour chaque palier à $i=-0,5$ A/cm² en fonction du taux de conversion ; les trois paliers à 34% sont représentés

Plus le taux de conversion est élevé, plus le taux de dégradation et l'augmentation de la tension sont élevés. Des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer ou non la linéarité du taux de dégradation de la tension en fonction de SC. Ce point sera discuté au paragraphe 2.4. A noter pour la condition SC=34%, pour laquelle plusieurs paliers ont été réalisés, on observe une certaine dispersion sur le taux de dégradation calculé (erreur pouvant aller jusqu'à 50%). Ce résultat est probablement lié à un effet temps c'est-à-dire que la dégradation n'est peut-être plus linéaire après 1000 heures de fonctionnement.

2.1.3 Evolution des caractéristiques électrochimiques

2.1.3.1 Evolution des caractéristiques $i-V$

Quelles que soient les conditions opératoires, les courbes $i-V$ tracées entre chaque palier de durabilité permettent de retrouver pour la valeur de $i=-0,5$ A/cm² les valeurs de la tension de la courbe de durabilité avec moins de 2% d'écart.

Au cours du temps, l'allure des courbes $i-V$ change, les surtensions et la tension augmentent. Les courbes $i-V$ réalisées dans les différentes conditions gaz au cours du temps sont représentées sur la figure V-15. Pour simplifier la représentation les premier et dernier paliers à SC=34% ne sont pas représentés.

Pour avoir un taux de conversion élevé à $i=-0,5$ A/cm², les débits de gaz d'entrée sont faibles, et d'après les courbes $i-V$ violettes sur la figure V-15, le fonctionnement est proche du courant limite de diffusion. Aux forts débits de gaz, à $i=-0,5$ A/cm², le taux de conversion est faible : SC=17% (courbes rouge et orange de la figure V-15) et le point de fonctionnement $i=-0,5$ A/cm² est dans le domaine de linéarité.

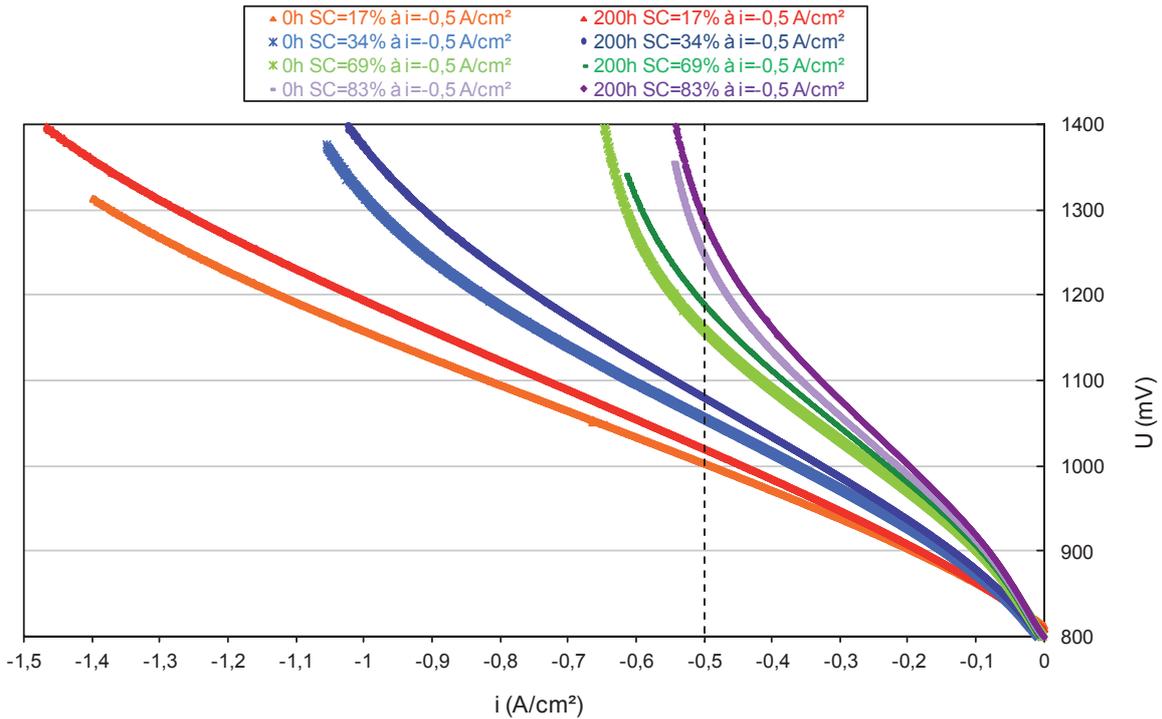


Figure V-15 : Evolution des courbes i - V au cours du temps lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C, à $i=-0.5$ A/cm² sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique sur plusieurs paliers de 200 heures à différents débits cathodique/anodique; seulement un des trois paliers à SC=34% est représenté

A noter que pour cet essai, l'OCV a diminué au cours du temps indiquant une légère fuite.

Il est également possible de suivre l'évolution des ASRs calculées à $i=-0.5$ A/cm² en fonction du temps à partir des courbes i - V . Elle est représentée pour chaque palier sur la figure V-16. Dans nos conditions opératoires plus le taux de conversion est élevé, plus l'ASR est élevée, ce qui est en accord avec l'allure des courbes i - V (figure V-15). Aux faibles débits (5 NmL/min/cm², les surtensions de concentration arrivent pour des basses densités de courant, et à $i=-0.5$ A/cm² les mesures sont déjà dans la zone de courant limite : l'ASR initiale est donc élevée ($ASR_{SC=83\% \text{ à } i=-0,5 \text{ A/cm}^2}=1,81 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$). Aux faibles taux de conversion (SC=17%), les surtensions de concentration sont faibles à $i=-0.5$ A/cm², les mesures se font dans le domaine de linéarité : l'ASR est quasi minimale ($ASR_{SC=17\% \text{ à } i=-0,5 \text{ A/cm}^2}=0,31 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$).

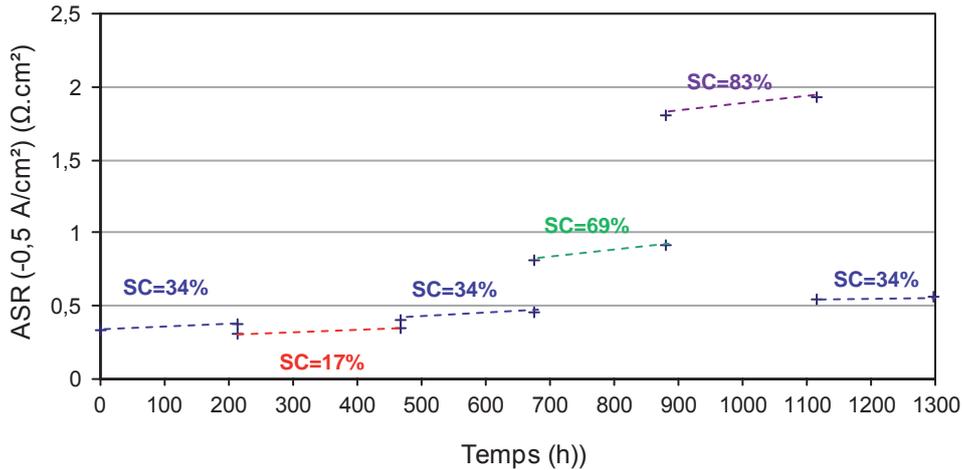


Figure V-16 : Evolution des ASRs calculées à $i=-0.5\text{ A/cm}^2$ à partir des courbes i-V effectuées entre chaque palier de l'effet du taux de conversion à 800°C , à $i=-0.5\text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

Au cours du temps, les augmentations des ASR calculées à $i=-0,5\text{ A/cm}^2$ à partir de chaque courbe i-V dans les différentes conditions gaz d'entrée et extrapolées à 1000 heures de fonctionnement montrent que plus le SC est élevé, plus le taux de dégradation issu des ASR est élevé (figure V-17). Ce comportement est similaire à celui du taux de dégradation de la tension vu précédemment figure V-14.

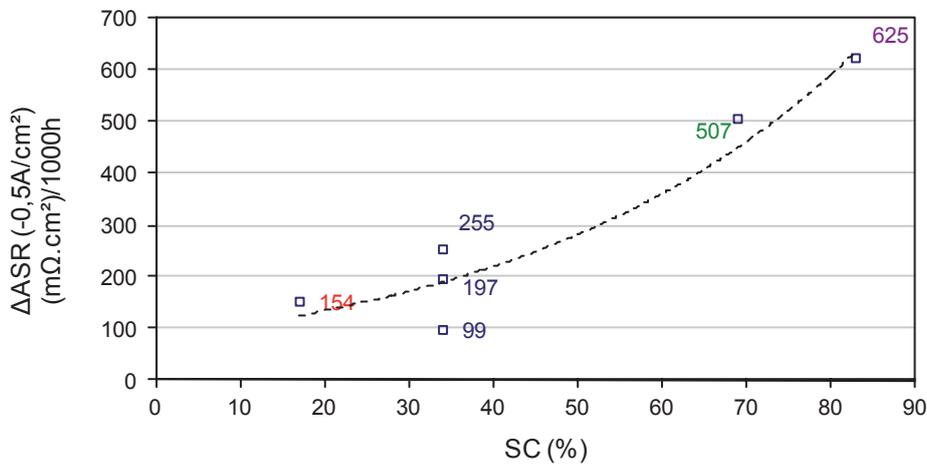


Figure V-17 : Evolution des ASR calculées à $i=-0,5\text{ A/cm}^2$ à partir des courbes i-V effectuées au cours du temps et extrapolées à 1000 heures de fonctionnement lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C , à $i=-0.5\text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

Comme précédemment, on retrouve une grande dispersion des mesures aux paliers $\text{SC}=34\%$, vraisemblablement du fait de l'effet du temps. Des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer ou pas un comportement linéaire de la dégradation de la CSC4 au-delà de 1000 heures. Ce point est repris au paragraphe 2.4.

2.1.3.2 Evolution des caractéristiques SIE

Pour aller plus loin, des diagrammes d'impédance SIE ont été réalisés en début et fin de palier pour chaque condition de fonctionnement. Ils sont présentés sur la figure V-18. Pour simplifier la représentation les premier et dernier paliers à SC=34% n'ont pas été représentés. Avec les diagrammes d'impédance, on retrouve comme attendu les mêmes conclusions qu'avec les ASR issus des courbes i-V : plus le taux de conversion est élevé, plus la résistance totale est grande.

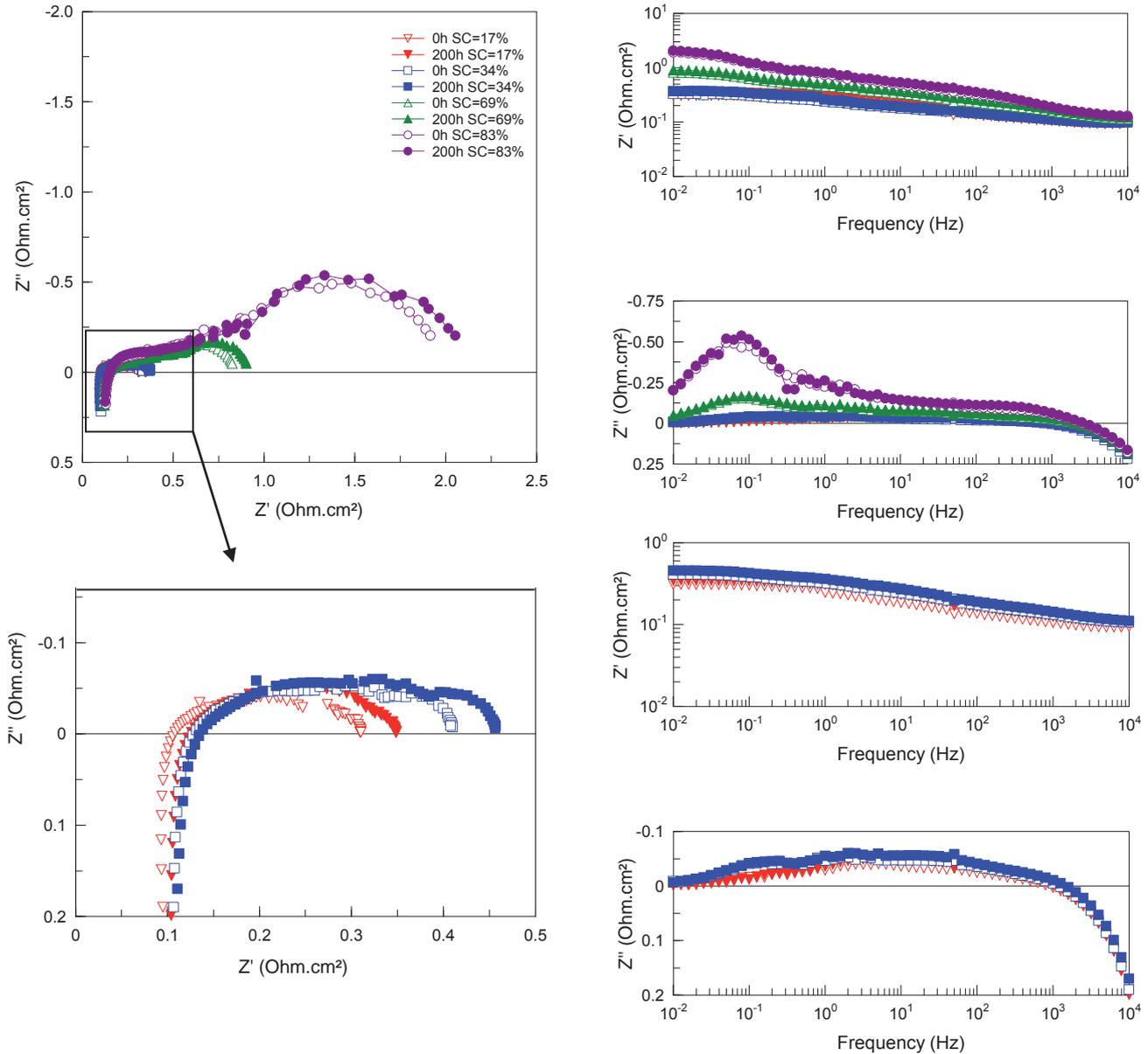


Figure V-18 : Diagrammes d'impédance mesurés en début et fin de chaque palier de 200 heures lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C, à $i = -0.5 \text{ A/cm}^2$ sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique; seulement un des trois paliers à SC=34% est représenté

Les évolutions de la résistance totale, de polarisation et série sont détaillées sur la figure V-19. Elles montrent que la résistance de polarisation se dégrade plus que la résistance série. Le ΔR est rapporté à 1000 heures de fonctionnement.

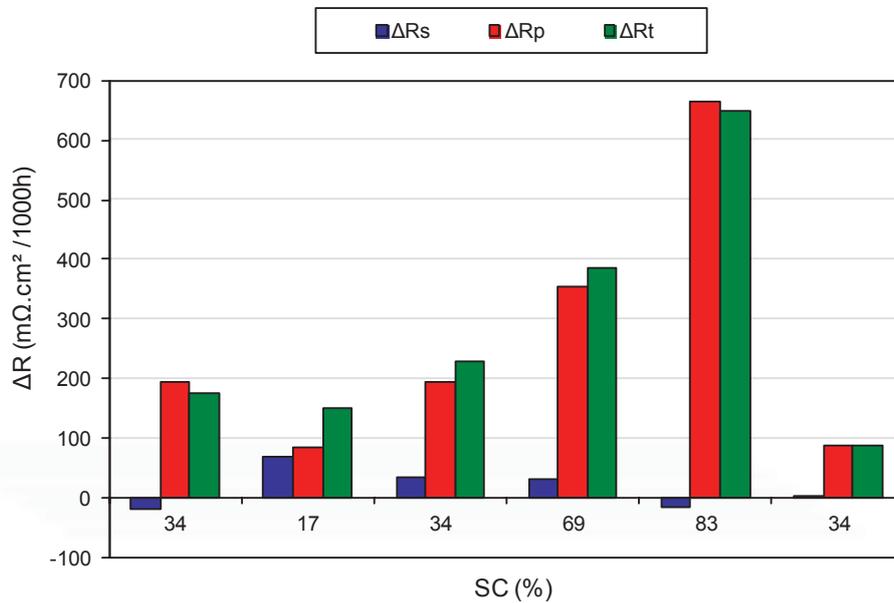


Figure V-19 : Evolution des résistances totale, de polarisation et série au cours du temps en fonction du taux de conversion, mesurées à $i=-0.5\text{A}/\text{cm}^2$ lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C , à $i=-0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

Le suivi de la résistance totale au cours du temps donne les mêmes résultats que le suivi de l'ASR mesurée au même point de fonctionnement à 20% près. On retrouve ainsi que plus le taux de conversion est élevé, plus le taux de dégradation de la résistance totale est élevé.

Cette augmentation de résistance totale est principalement due à l'augmentation de la résistance de polarisation (représentée en rouge sur la figure V-19). Mis à part le dernier palier à $\text{SC}=34\%$ exceptionnellement performant, les deux premiers sont similaires en termes de résistance de polarisation. Le comportement de la résistance série est plus complexe, la figure V-19 semble indiquer que le taux de dégradation de la résistance série est inversement proportionnel au taux de conversion. Vu les faibles dégradations et les imprécisions de mesures il est difficile de lui attribuer un véritable comportement : est-ce une amélioration ou est-elle constante au cours du temps ?

Comme expliqué au chapitre IV, la résistance de polarisation a été décomposée en quatre contributions (BF, MF, HF, THF). Les diagrammes d'impédance en début et fin de palier pour chaque condition ont été modélisés avec le circuit équivalent de la figure IV-26.

Sur la figure V-20 sont représentées les résistances des quatre contributions modélisées à l'aide du circuit électrique équivalent pour les différents taux de conversion.

Les valeurs des résistances modélisées avec le circuit électrique équivalent sont à prendre comme des ordres de grandeurs (tendances) car les erreurs de modélisation peuvent dépasser dans certains cas les 50%.

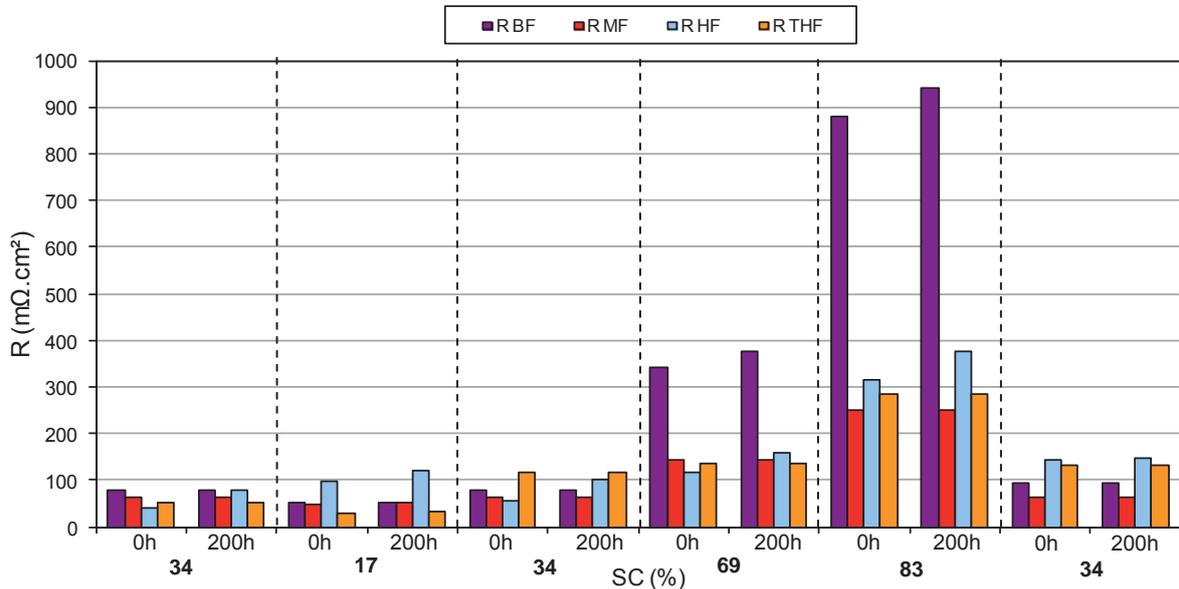


Figure V-20 : Evolution des résistances des quatre contributions au cours du temps analysées lors de l'étude séquentielle de l'effet du taux de conversion à 800°C, à $i=-0.5$ A/cm² sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique en fonction du taux de conversion

Plus le taux de conversion est élevé, plus les contributions semblent élevées aussi.

Quel que soit le taux de conversion, la dégradation est due majoritairement aux mécanismes détectés aux hautes fréquences HF (5-100 Hz). Ces mécanismes sont supposés (d'après le chapitre IV) être principalement liés aux phénomènes d'activation.

Aux forts taux de conversion, proche du courant limite s'ajoute en plus une contribution qui devient prédominante : celle des mécanismes à basses fréquences BF (0,01-0,5 Hz). Ils sont supposés être liés au processus de conversion et aussi à un processus électrochimique lié au cermet. L'apparition de cette contribution et la dégradation qui lui est associée semble logique. En effet, aux forts SC, à $i=-0,5$ A/cm², la courbe i - V se situe dans le courant limite qui matérialise en partie un problème de conversion.

Les variations des capacités et des fréquences sont inférieures à 15% de leurs valeurs, et ne sont pas représentées. Le fait qu'elles ne bougent pas prouve qu'il n'y a pas de changement de processus limitant.

Ainsi :

- *En durabilité, à densité de courant fixée, plus le taux de conversion est élevé, plus les dégradations de la tension et de la résistance totale sont élevées.*
- *Une cellule ayant été soumise à des SC élevés, conduisant à une dégradation plus rapide, présente une dégradation plus faible lorsqu'elle est à nouveau soumise à des*

SC plus faibles : le passage à des SC élevés n'a pas d'effet endommageant sur la cellule, témoignant d'une part de dégradation « réversible ».

- *La dégradation de la résistance totale provient, quel que soit le SC, majoritairement de la résistance de polarisation, et plus précisément des mécanismes de hautes fréquences HF (5-100 Hz) supposés être liés aux phénomènes d'activation.*
- *Aux forts taux de conversion, les mécanismes de basses fréquences BF (0,01-0,5 Hz) supposés être liés au processus de conversion et aussi à un phénomène lié au cermet deviennent majoritaires et s'ajoutent à la dégradation des mécanismes HF.*
- *Le comportement de la résistance série est plus complexe à identifier : les temps d'étude sont peut-être trop courts et les valeurs trop faibles pour convenir d'une tendance.*

2.2 Etude de la densité de courant à taux de conversion constant

2.2.1 Conditions expérimentales

L'influence du taux de conversion sur le comportement de la CSC4 en durabilité a été étudiée à densité de courant fixe au paragraphe précédent. Maintenant, toutes choses égales par ailleurs, l'influence de la densité de courant est étudiée en durabilité à même taux de conversion. Les débits sont ajustés afin d'obtenir un taux de conversion fixe pour chaque densité de courant considérée : $i = -0,2$; $-0,5$ et $-0,8$ A/cm². Le taux de conversion est fixé à SC=34% afin d'être dans la zone de linéarité et aussi pour retrouver les conditions dites de « référence » de l'étude précédente, à des fins de comparaison.

Comme pour l'étude précédente, le début de l'essai se caractérise par des paliers à densité de courant croissante, et en fin d'essai, des paliers à densité de courant décroissante sont réalisés pour évaluer l'impact de conditions sévères sur le comportement ultérieur de la cellule.

Les conditions expérimentales sont résumées sur la figure V-21.

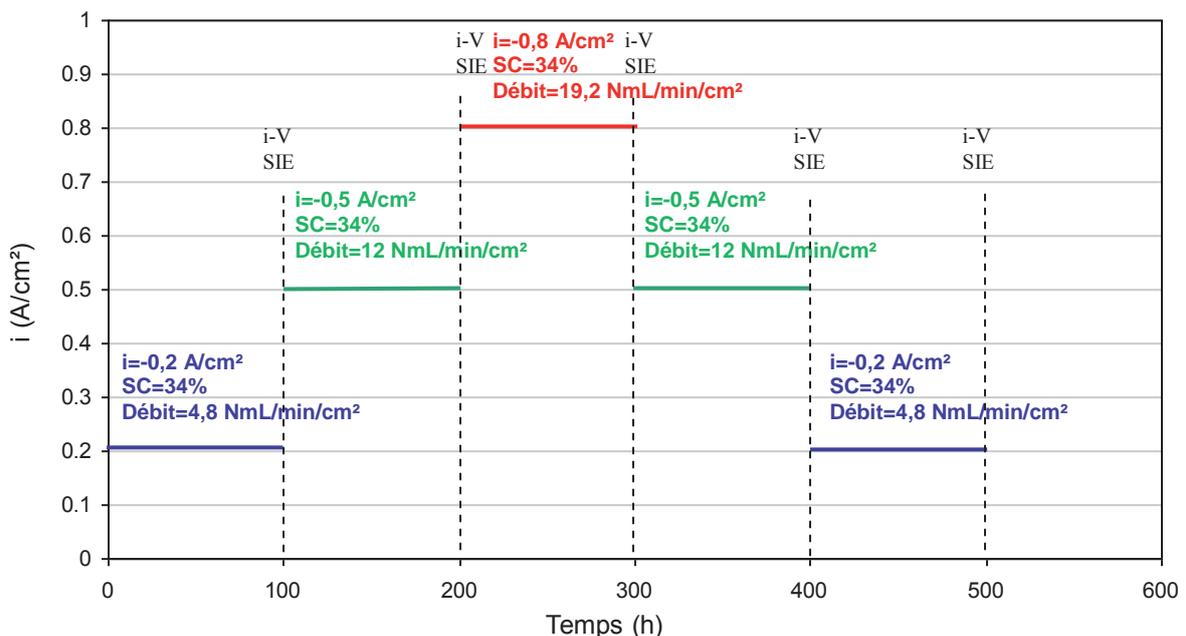


Figure V-21 : Conditions expérimentales pour l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

La température de fonctionnement est toujours de 800°C, et les conditions gaz restent 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté électrode à hydrogène et 100% vol. air côté électrode à oxygène. A cause de contraintes de maintenance des réseaux électriques du bâtiment, les paliers ont dû être raccourcis à une durée de 100h.

2.2.2 Evolution de la tension

Le suivi temporel de la tension représenté sur la figure V-22 semble quasi linéaire pour chaque palier.

Les différents taux de dégradation de la tension sont résumés dans le tableau V-3.

A même taux de conversion, plus la densité de courant est élevée, plus la dégradation de la tension est rapide. A $i=-0,5$ A/cm² et SC=34%, on retrouve les valeurs des études précédentes, soit $\Delta U=102$ mV/1000h pour le premier palier. Par contre pour le second palier, une dégradation plus forte de la tension $\Delta U=145$ mV/1000h est observée mais n'est pas expliquée. Aux fortes densités de courant, à $i=-0,8$ A/cm² et SC=34%, l'augmentation de la tension est deux fois plus rapide $\Delta U=206$ mV/1000h qu'à $-0,5$ A/cm². Les fortes densités de courant semblent donc accélérer la dégradation de la tension.

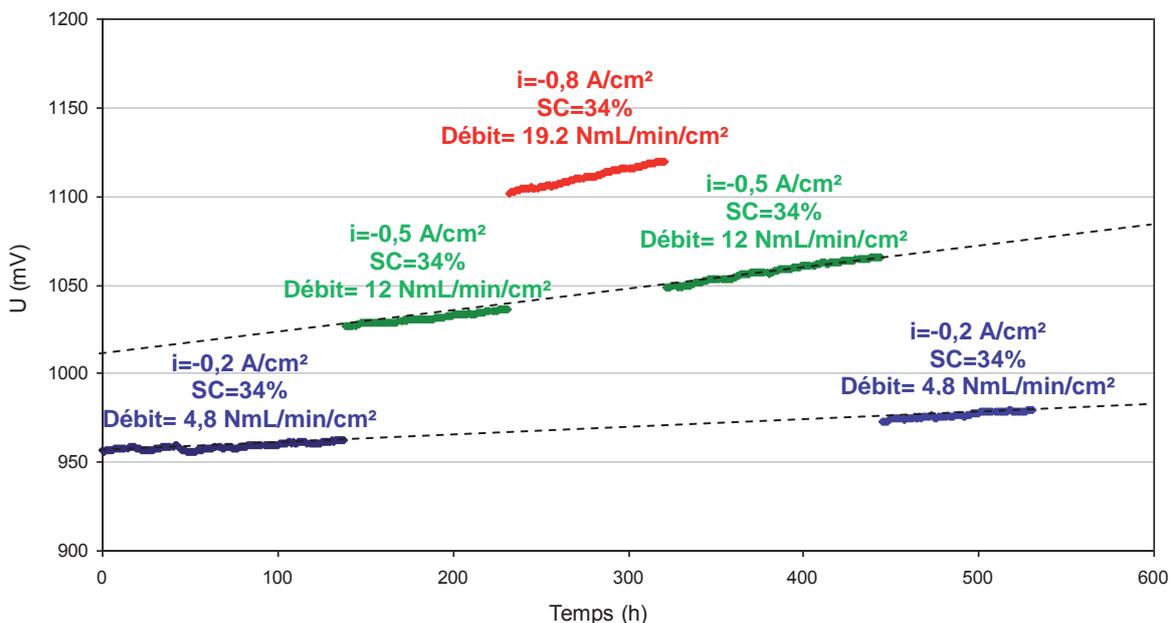


Figure V-22 : Suivi temporel de la tension lors de l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

Comme précédemment, le fait de fonctionner dans des conditions sévères, c'est-à-dire à forte densité de courant dans le cas présent, n'engendre pas de dégradation supplémentaire au palier suivant. On note toutefois que la dégradation de la tension des deuxièmes paliers de même densité de courant est légèrement plus rapide que celle des paliers initiaux.

Débit NmL/min/cm ²	SC %	i A/cm ²	ΔU mV/1000h	dr %/1000h	$\Delta U/i$ m Ω .cm ² /1000h
4,8	34	0,2	44	4,6	220
12	34	0,5	102	10,0	200
19,2	34	0,8	206	18,6	260
12	34	0,5	145	13,8	290
4,8	34	0,2	78	8,0	390

Tableau V-3: Différents taux de dégradation obtenus lors de l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

La représentation du taux de dégradation et de l'augmentation de la tension extrapolés à 1000 heures pour chaque palier en fonction de la densité de courant (à SC=34%) confirme l'allure quasi linéaire (figure V-23).

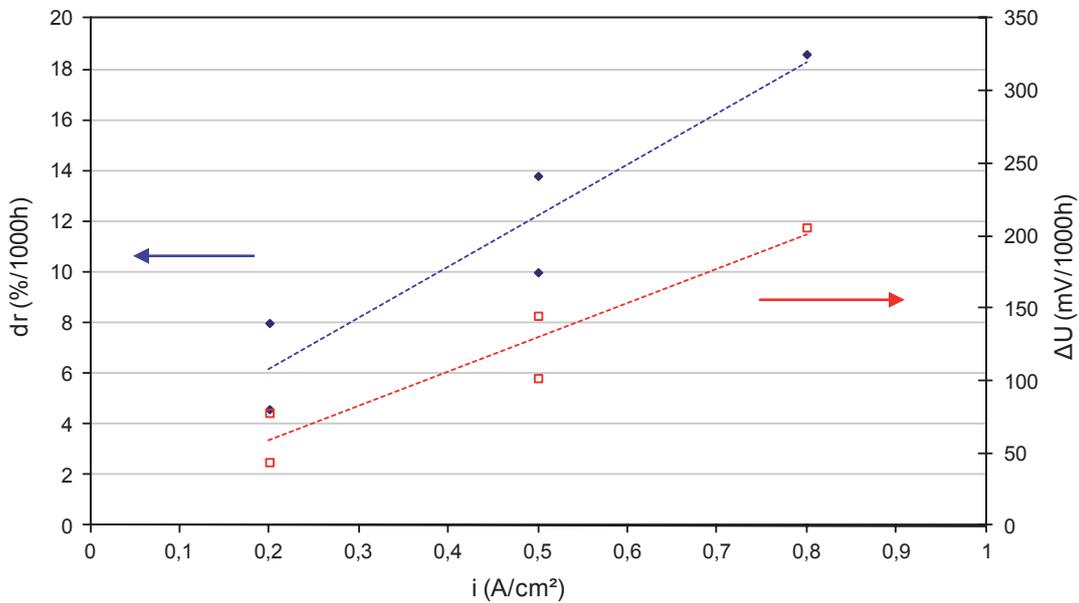


Figure V-23 : Evolution du taux de dégradation de la tension (losanges bleus) et de l'augmentation de la tension (carrés rouges) extrapolés à 1000 heures de fonctionnement pour chaque palier à SC=34% en fonction de la densité de courant de fonctionnement

Malgré la dispersion des taux de dégradation mesurés sur les paliers, il semblerait que le taux de dégradation de la tension soit linéairement dépendant de la densité de courant. Par contre, le rapport $\Delta U/i$ semble quant à lui indépendant de la densité de courant et compris entre 200 et 300 m Ω .cm² /1000h (tableau V-3).

2.2.3 Evolution des caractéristiques électrochimiques

2.2.3.1 Evolution des caractéristiques $i-V$

Les courbes $i-V$ de chaque palier de durabilité aux différentes densités de courant sont reportées à la figure V-24. Pour simplifier la représentation, les deux derniers paliers ne sont pas représentés.

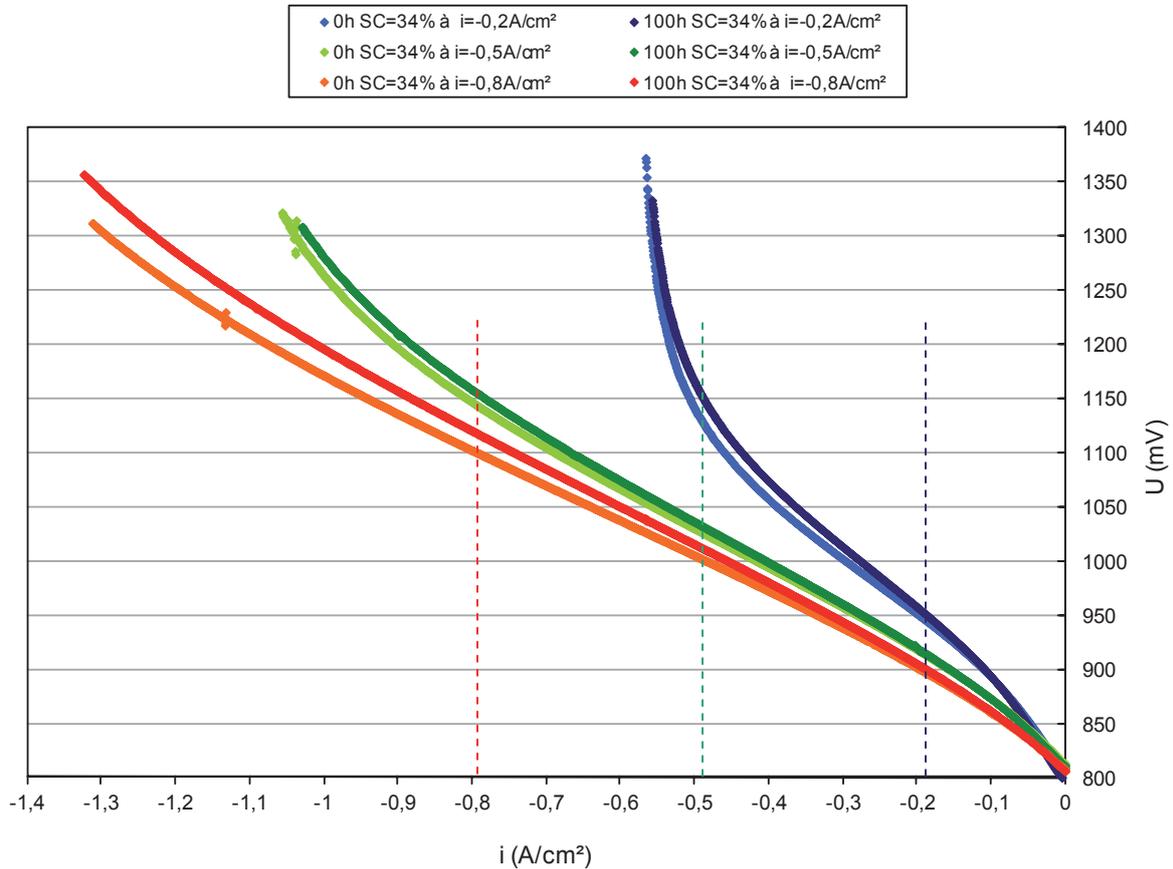


Figure V-24 : Evolution des courbes $i-V$ lors de l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique à différents débits cathodique/anodique; les deux derniers paliers de densités de courant ne sont pas représentés

Comme précédemment, les courbes $i-V$ permettent de retrouver les valeurs des tensions mesurées pendant les différents paliers. On retrouve également qu'en se plaçant à densité de courant égale, le fait d'augmenter les débits des gaz permet de diminuer les ASR et la tension (chapitre IV 3. Mise en évidence du phénomène de conversion).

Les courbes $i-V$ présentent pour cet essai des OCV faibles (moins de 5% d'écart avec l'OCV théorique toutefois), probablement dus à une légère fuite ou à des inhomogénéités fluidiques liées au banc d'essai. Dans nos conditions, au taux de conversion SC=34%, pour chaque densité de courant $i=-0,2$; $-0,5$ et $-0,8$ A/cm², le point de fonctionnement se trouve dans la zone de linéarité.

Les ASRs aux différentes densités de courant et leurs évolutions au cours du temps sont reportées à la figure V-25 et au tableau V-4.

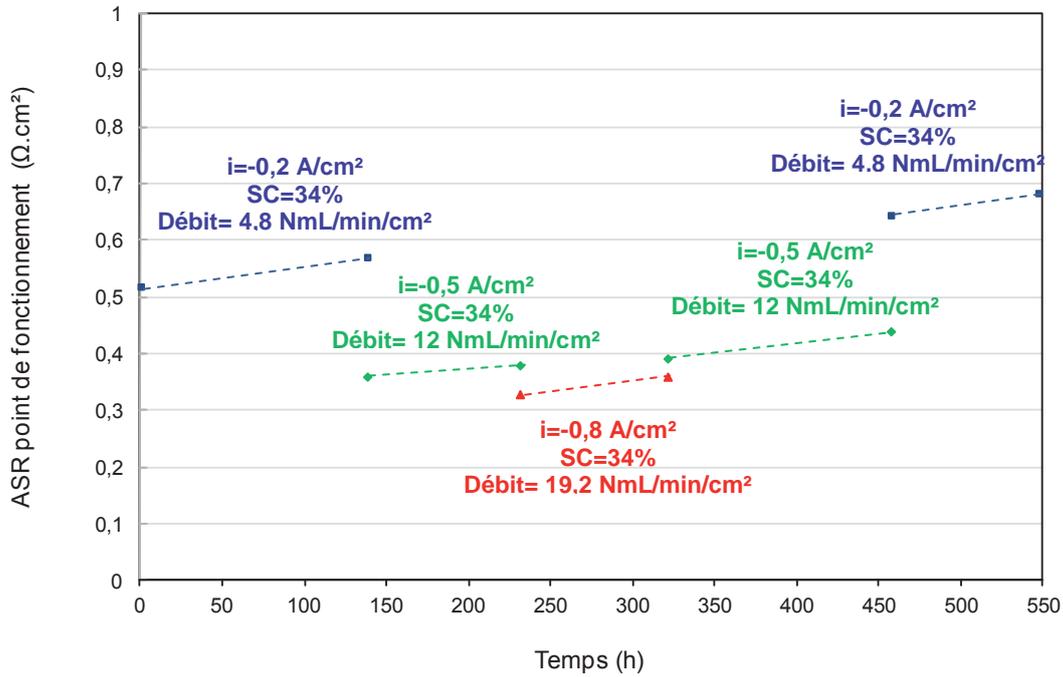


Figure V-25 : Evolution des ASRs au cours du temps lors de l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

Débit NmL/min/cm ²	i A/cm ²	ASR t=0h Ω.cm ²	ASR t=100h Ω.cm ²	ΔASR mΩ.cm ² /1000h
4,8	-0,2	0,52	0,57	380
12	-0,5	0,36	0,38	220
19,2	-0,8	0,33	0,36	340
12	-0,5	0,39	0,44	350
4,8	-0,2	0,65	0,68	330

Tableau V-4 : ASRs calculées en fonction de la densité de courant lors de l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

A t=0h, une diminution de la densité de courant, associée à une diminution du débit pour maintenir un SC constant, conduit à une augmentation de l'ASR. En durabilité, l'augmentation des ASRs rapportées à 1000 heures de fonctionnement semble sensiblement indépendante des densités de courant et constante en fonction du temps : ΔASR≈320 mΩ.cm²/1000h.

2.2.3.2 Evolution des caractérisations SIE

Les diagrammes d'impédance SIE réalisés en début et fin de chaque palier sont présentés ci-dessous. Les deux derniers paliers ne sont pas représentés pour simplifier la présentation.

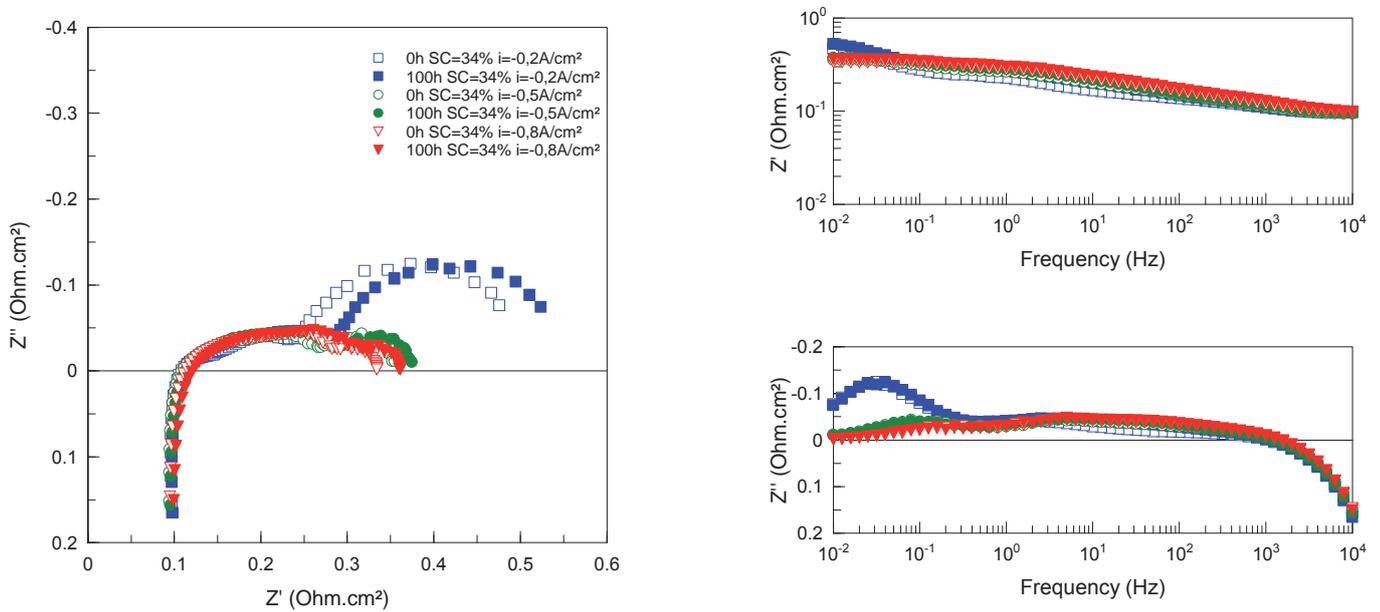


Figure V-26 : Diagrammes d'impédance mesurés en début et fin de chaque palier lors de l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique; Les deux derniers paliers ne sont pas représentés

Les résistances totales issues des diagrammes d'impédance confirment les mêmes tendances que les ASRs issues des courbes i - V à 20% près. C'est-à-dire aux faibles débits de gaz et faibles densités de courant, à SC=34%, la résistance totale est initialement de 0,50 Ω .cm², alors qu'aux forts débits à $i=-0,8$ A/cm² à SC=34%, celle-ci est seulement de 0,33 Ω .cm². Les faibles débits cathodiques d'entrée semblent engendrer des problèmes d'apport en gaz ou encore comme expliqué au chapitre IV ont un effet lié au cermet qui limitent les performances de la cellule. Lors de cette étude la durée des paliers n'est pas exactement de 100 h, les spectres étant réalisés en début et fin de chaque palier, il faut rapporter les grandeurs mesurées à 1000 heures de fonctionnement pour pouvoir les comparer.

L'augmentation des résistances totale, de polarisation et série lors de cette étude en durabilité extrapolée à 1000 heures de fonctionnement est représentée à la Figure V-27.

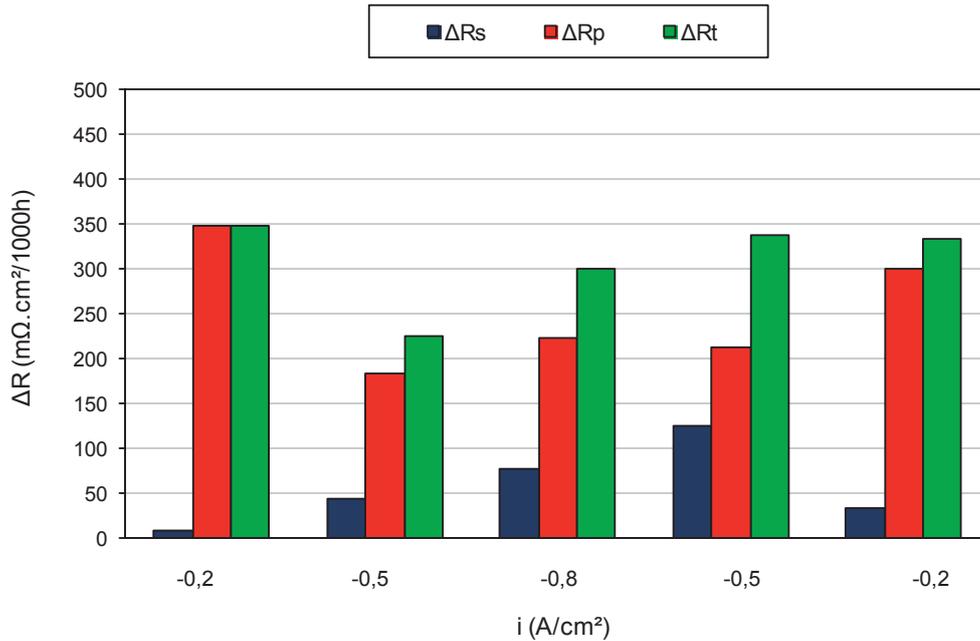


Figure V-27 : Evolution des résistances totale, de polarisation et série lors de l'étude séquentielle à SC=34% aux différentes densités de courant à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

Malgré les erreurs liées à l'extrapolation des résultats de 100 heures à 1000 heures de fonctionnement, l'augmentation des résistances totales semble sensiblement constante quelle que soit la densité de courant. Elle vaut $\Delta R \sim 300 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 / 1000\text{h}$ et correspond à ΔASR . Cette augmentation est principalement liée à l'augmentation de la résistance de polarisation. La dégradation de la résistance série semble aussi augmenter avec la densité de courant comme l'annonce Knibbe *et al.* [Knibbe2011]. Notons cependant que la valeur de R_s est faible et que l'erreur commise sur sa mesure peut être très importante. En terme de reproductibilité, les deux paliers répétés dans les mêmes conditions sont semblables aux autres avec un écart type inférieur à 15% sur les résistances de polarisation et totale. Pour la résistance série, l'écart type est quant à lui de plus de 50%. Et le premier palier à SC=34% et $i = -0,5 \text{ A/cm}^2$ est similaire à celui de l'étude précédente.

D'après la figure V-28, quelles que soient les conditions de fonctionnement, l'augmentation de la résistance totale est majoritairement due à celle liée aux mécanismes répondant aux hautes fréquences HF (5-100 Hz). La partie HF se dégrade au cours du temps indépendamment des conditions de fonctionnement. Aux basses densités de courant, lorsque les débits sont faibles, les résistances correspondant aux mécanismes de basses fréquences BF (0,01-0,5 Hz) deviennent prépondérantes. Elles sont liées à des problèmes de conversion ou à un phénomène lié au cermet.

Les variations des capacités et des fréquences sont inférieures à 15 % de leurs valeurs, elles ne sont pas représentées et prouvent qu'il n'y a pas de changement de processus limitant.

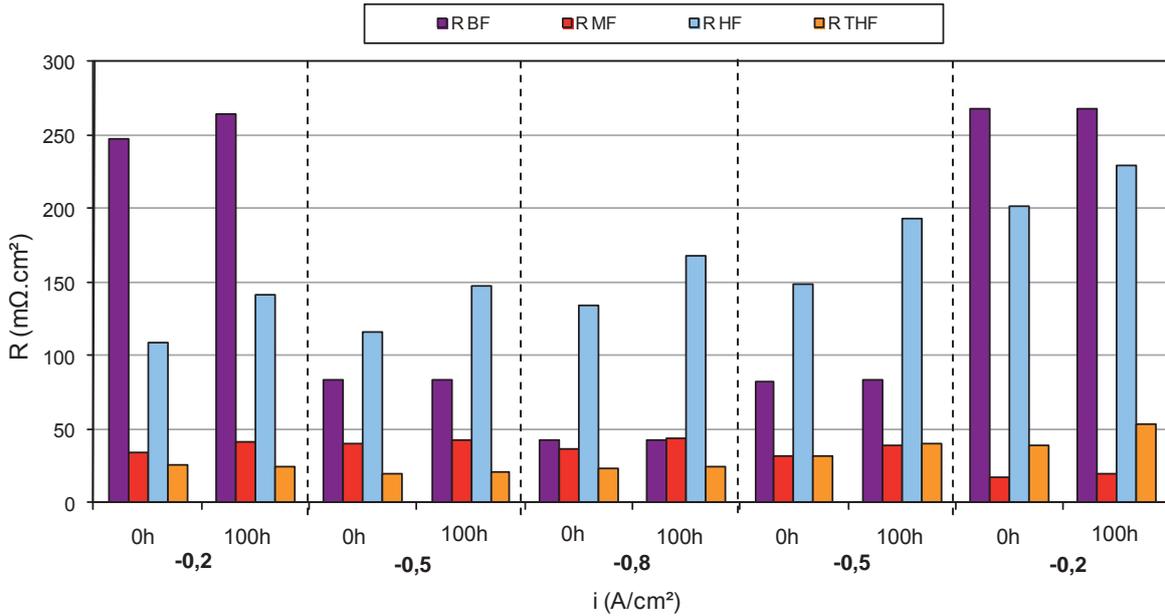


Figure V-28 : Evolution des résistances des quatre contributions lors de l'étude séquentielle de l'effet de la densité de courant à SC=34% à 800°C, sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique

Ainsi :

- Le passage à des conditions plus sévères (i élevé), n'engendre pas de dégradations supplémentaires pour les paliers suivants. La tension revient comme si elle avait toujours fonctionné dans les conditions initiales, témoignant d'une part de dégradation « réversible »
- A taux de conversion fixé, plus la densité de courant est élevée, plus les taux de dégradation de la tension sont élevés.
- En revanche, la dégradation de la résistance totale semble indépendante de la densité de courant de fonctionnement et reste constante à $\Delta R=300 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2/1000\text{h}$.
- La dégradation de la résistance totale provient majoritairement de la résistance de polarisation et plus précisément des mécanismes répondants à HF (5-100 Hz) et supposés être liés aux phénomènes d'activation.
- La résistance série semble augmenter avec la densité de courant. L'évaluation de sa vitesse de dégradation est cependant complexe car l'erreur de mesure est plus importante que sur la résistance totale. Cela serait à confirmer avec des études plus longues.
- Notons qu'à faible débit d'entrée en vapeur d'eau, les mécanismes répondants aux BF (0,01-0,5 Hz) et supposés être liés à des processus de conversion ou au cermet sont majoritaires mais engendrent ici peu de dégradation.

2.3 Effet couplé de l'étude du taux de conversion et de la densité de courant à débits constants

2.3.1 Conditions expérimentales

Pour cette étude, différents taux de conversion et densités de courant sont considérés mais cette fois-ci les débits d'entrée en eau sont constants (12 NmL/min/cm^2) et c'est la densité de courant qui est modifiée : $-0,2$, $-0,5$ et $-0,8 \text{ A/cm}^2$. Les densités de courant ont été initialement choisies de façon à représenter les différents domaines de la courbe i - V : $-0,2 \text{ A/cm}^2$ pour être proche du domaine d'activation, $-0,5 \text{ A/cm}^2$ dans le domaine linéaire et $-0,8 \text{ A/cm}^2$ au début des apparitions des surtensions de concentration. Les taux de conversion vont donc de 14 à 55 %, et on retrouve les conditions de « référence » à $\text{SC}=34\%$ pour $i=-0,5 \text{ A/cm}^2$, déjà étudiées dans ce chapitre. La température de fonctionnement est de 800°C et les conditions gaz sont 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique et 100% vol. air côté anodique. Les conditions expérimentales sont schématisées sur la figure V-29.

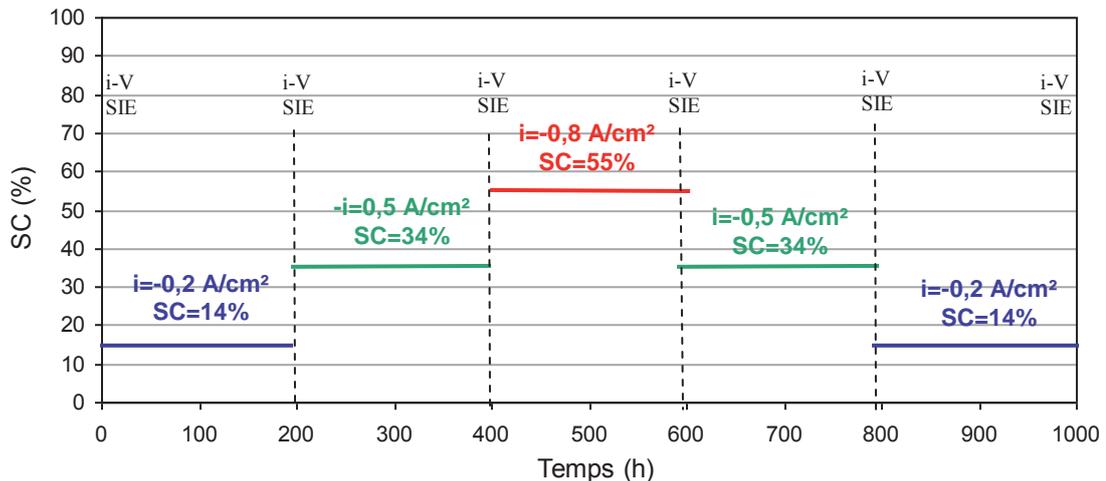


Figure V-29 : Conditions expérimentales pour l'étude séquentielle de l'effet couplé du taux de conversion et de la densité de courant à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits d'entrée constants= 12 NmL/min/cm^2

2.3.2 Evolution de la tension

Malgré les changements de conditions de fonctionnement, la température reste constamment à 800°C . L'évolution de la tension à chaque palier est représentée sur la figure V-30.

Le comportement de la tension semble linéaire au cours du temps. Encore une fois, le fait de passer dans des conditions de fonctionnement plus sévères n'engendre pas de dégradation supplémentaire pour les paliers suivants.

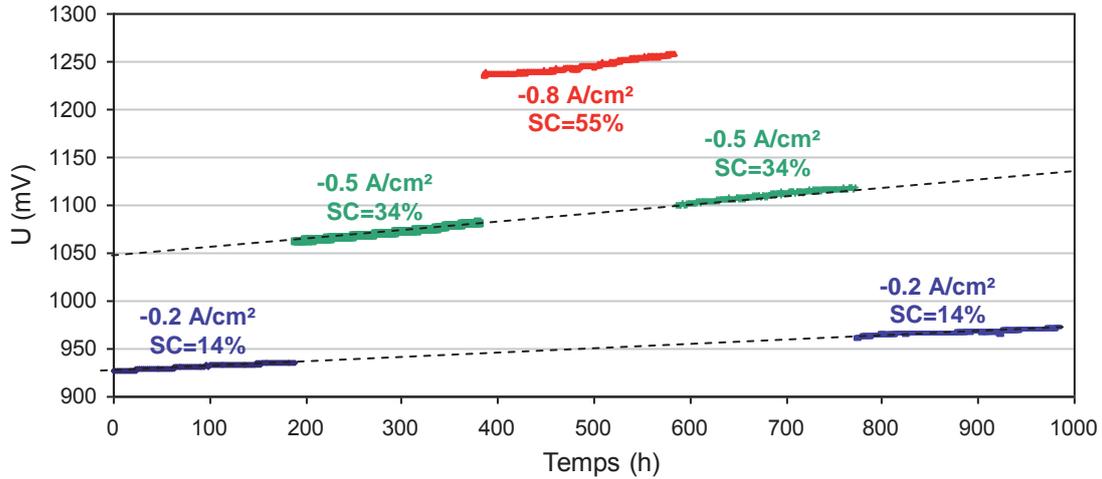


Figure V-30 : Evolution de la tension au cours du temps lors de l'étude séquentielle à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits d'entrée cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

Les calculs des différents taux de dégradation de la cellule pour chaque densité de courant et taux de conversion sont récapitulés dans le tableau V-5 et représentés à la figure V-31. Les différentes valeurs à même densité de courant (ou SC) correspondent aux paliers de durabilité réalisés en fin d'essai dans les mêmes conditions.

SC %	i A/cm ²	ΔU mV/1000h	dr %/1000h
14	0.2	48	5.4
14	0.2	55	5.5
34	0.5	99	9.4
34	0.5	95	8.6
55	0.8	110	8.9

Tableau V-5 : Taux de dégradation extrapolés à 1000h de fonctionnement sous différents taux de conversion et densités de courant

Plus le taux de conversion et la densité de courant sont élevés plus la dégradation de la tension est rapide. En effet, l'augmentation de la tension (ΔU) rapportée à 1000 heures de fonctionnement est plus élevée aux forts taux de conversion et densités de courant (tableau V-5) : elle est deux fois plus importante à i=-0,8 A/cm² (SC=55%) : ΔU=110 mV/1000 h; qu'à i=-0,2 A/cm² (SC=14%) ΔU=52 mV/1000 h. Ce comportement représenté à la figure V-31 semble sensiblement linéaire et similaire à celui étudié précédemment : plus le taux de conversion et la densité de courant pris séparément étaient élevés, plus la dégradation de la tension était rapide.

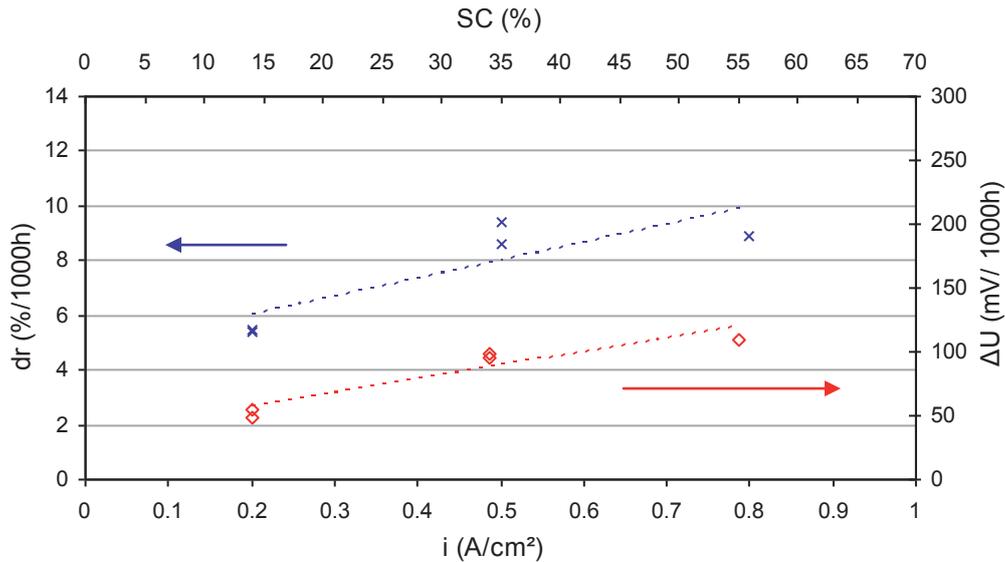


Figure V-31 : Evolution des taux de dégradation (croix bleues) et de l'augmentation de la tension (losanges rouges) extrapolés à 1000 heures de fonctionnement pour chaque palier en fonction du taux de conversion et de la densité de courant de fonctionnement, à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits d'entrée cathodique/anodique=12 NmL/min/cm²

Dans l'étude précédente à taux de conversion constant SC=34%, la tension à $i=-0,2$ A/cm² se dégradait en moyenne de $\Delta U=61$ mV/1000h. Dans cette étude pour la même densité de courant mais à SC=14%, la tension se dégrade en moyenne de $\Delta U=52$ mV/1000h. Ceci montre que lorsque le taux de conversion augmente, la dégradation de la tension augmente aussi pour une même densité de courant. A $i=-0,8$ A/cm², l'effet est moins évident puisque lors de l'étude à SC=34 %, ΔU valait 206 mV/1000h, alors que dans cette étude à SC=55%, ΔU vaut 110 mV/1000h. Cet écart peut provenir de l'effet temps entre la mesure réalisée à 400h et celle à 200 heures mais aussi du fait que la mesure à $i=-0,8$ A/cm² a été réalisée dans le courant limite pour cette étude.

L'augmentation de la tension est semblable lors des premiers et seconds paliers réalisés dans les mêmes conditions : il y a moins de 15% d'écart entre eux. Les mesures réalisées aux conditions de « référence » SC=34% à $i=-0,5$ A/cm² sont similaires à celles réalisées dans les mêmes conditions lors des études précédentes.

On remarque ici les limites de la notation du taux de dégradation normalisé moyen (dr) : aux fortes densités de courant, la tension est plus élevée qu'aux faibles, donc pour une même augmentation de tension, le rapport $\Delta U/U$ sera plus faible aux fortes tensions. La notation est ainsi avantageuse pour les études réalisées aux tensions élevées.

2.3.3 Evolution des caractéristiques électrochimiques

2.3.3.1 Evolution des caractéristiques i - V

Sur la figure V-32 sont représentées les courbes i - V réalisées à chaque changement de conditions.

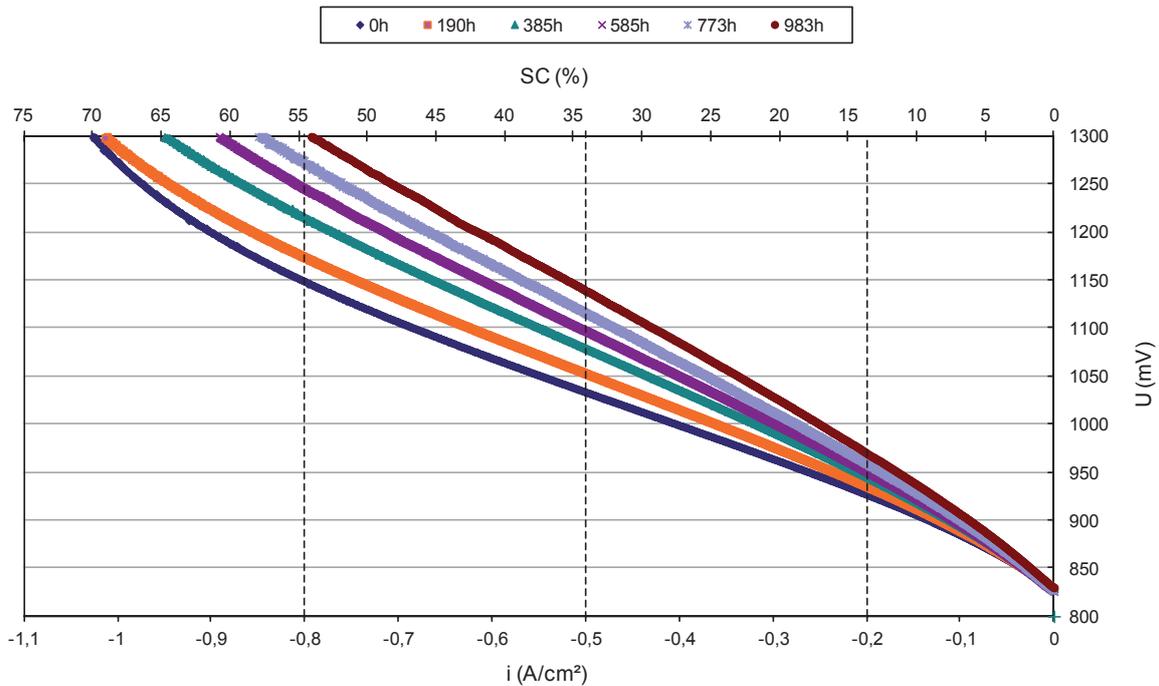


Figure V-32: Evolution des courbes i - V lors de l'étude séquentielle à 800°C sous 90% vol. H_2O -10% vol. H_2 côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, débits d'entrée cathodique/anodique constants = 12 NmL/min/cm²

Les débits de gaz étant constants, il est facile de suivre l'évolution de la tension aux différentes densités de courant sur les courbes i - V (pointillés). On retrouve qu'à débits de gaz d'entrée constants, lorsque la densité de courant de fonctionnement augmente, la tension augmente aussi (Chapitre IV. Influence de la densité de courant sur la CSC4).

L'évolution des ASR calculées aux points de fonctionnement est représentée à la figure V-33. L'évolution des résistances totales issues des diagrammes d'impédance est également représentée à titre comparatif : il y a environ 3% d'erreur seulement entre les mesures réalisées à partir des caractéristiques i - V et celles issues des diagrammes d'impédance.

Les ASR mesurées à $i = -0,5$ A/cm² sont inférieures à celles mesurées à $-0,2$ et à $-0,8$ A/cm². Cette remarque confirme le comportement en « cuvette » de la résistance totale en fonction de la densité de courant pour cette cellule (représentée figure IV-6). Ce comportement est également conforme à l'allure des courbes i - V en « S » du fait des zones d'activation à faible densité de courant et de concentration à forte densité de courant.

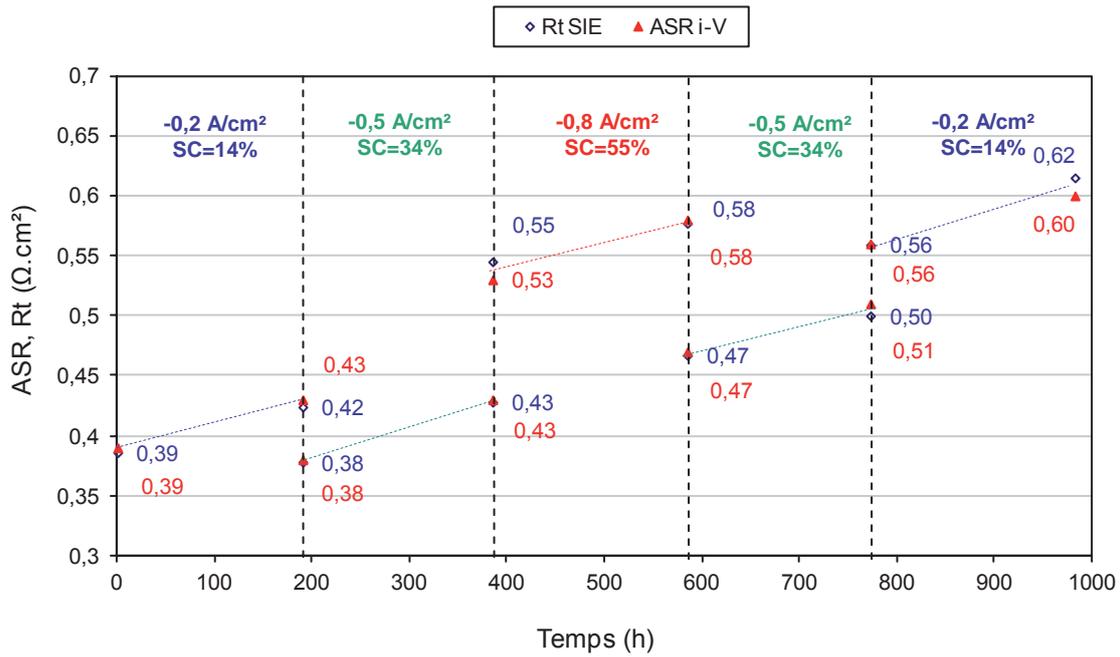


Figure V-33 : Evolution des ASR issues des courbes i-V (en rouge) et des résistances totales Rt issues de la SIE (en bleue) pour l'étude séquentielle à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits d'entrée cathodique/anodique constants=12 NmL/min/cm², valeurs prises aux points de fonctionnement

Aux différentes conditions de fonctionnement, les valeurs d'ASR (ou Rt) sont différentes, par contre leur augmentation entre chaque palier sont aux erreurs de mesures près similaires : il y a très peu d'écart entre les pentes de chaque palier (Δ ASR) calculés dans le tableau V-6.

I A/cm ²	SC %	ASR t=0h Ω.cm ²	ASR t=200h Ω.cm ²	Δ ASR mΩ.cm ² /1000h
0,2	14	0,39	0,43	200
0,5	34	0,38	0,43	270
0,8	55	0,53	0,58	250
0,5	34	0,47	0,51	220
0,2	14	0,56	0,60	210

Tableau V-6 : Evolution des ASRs issues des courbes i-V aux points de fonctionnement pour l'étude séquentielle à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits d'entrée cathodique/anodique constants=12 NmL/min/cm²

2.3.3.2 Evolution des caractéristiques SIE

Les diagrammes d'impédance des 3 premiers paliers (SC=14, 34, et 55%) au cours du temps sont représentés sur la figure V-34. Les points ouverts correspondent aux mesures réalisées en

début de palier et les points fermés ceux réalisés en fin de palier, après 200 heures de fonctionnement.

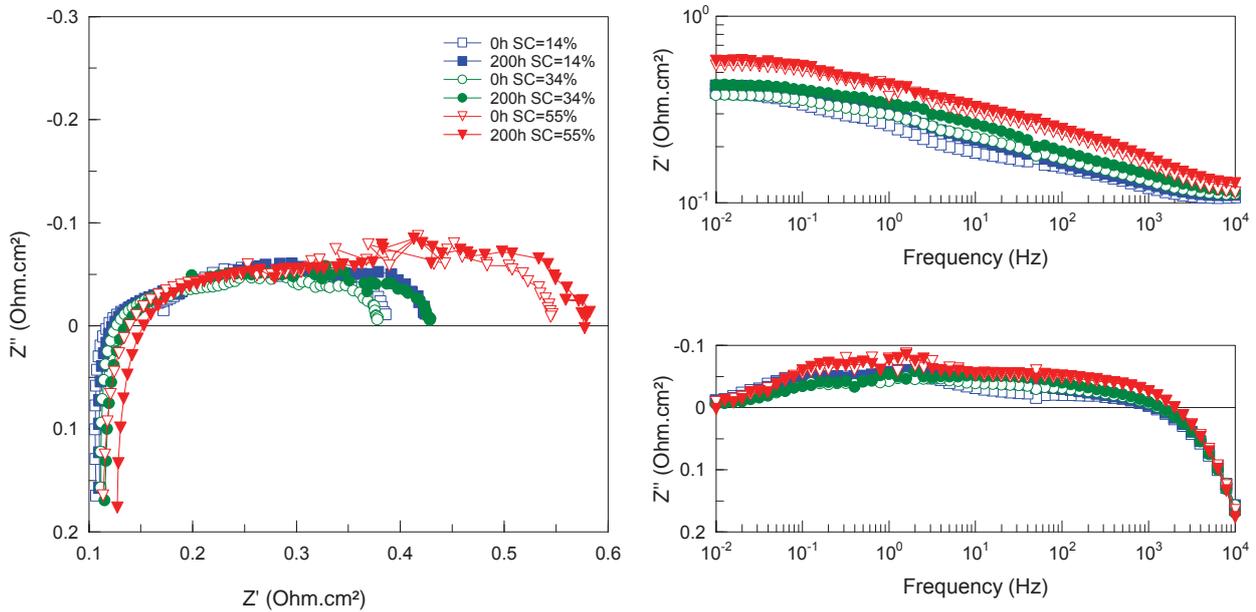


Figure V-34 : Evolution des diagrammes d'impédance mesurés aux points de fonctionnement pour l'étude séquentielle à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits cathodique/anodique d'entrée constants=12 NmL/min/cm²; seuls les 3 premiers paliers sont représentés

L'augmentation entre chaque palier de la résistance totale, de polarisation et série est représentée à la figure V-35.

Les paliers à SC=34% pour $i=-0,5$ A/cm², sont similaires à ceux réalisés dans les études précédentes.

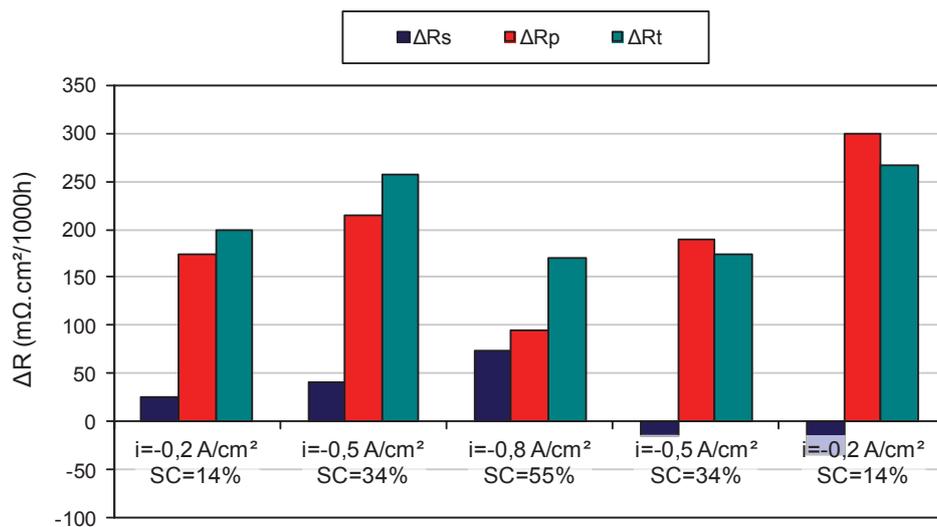


Figure V-35 : Evolution des résistances série, de polarisation et totale lors de l'étude à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits d'entrée cathodique/anodique constants=12 NmL/min/cm²

Sur les diagrammes d'impédance (figure V-34) comme sur le graphique (figure V-35), la dégradation de la résistance est principalement due à la résistance de polarisation.

Durant les 3 premiers paliers, la résistance série semble se dégrader plus aux fortes densités de courant (ou SC). Mais durant les deux derniers paliers, elle s'améliore légèrement de quelques dizaines de $m\Omega.cm^2 / 1000h$. Il est difficile d'évaluer si ce comportement est dû à un effet temps ou à l'effet couplé du taux de conversion et de la densité de courant. La durée de l'essai est vraisemblablement trop courte pour conclure sur ce point.

Mis à part le palier à $SC=55\%$ pour $i=-0,8 A/cm^2$, sur lequel l'augmentation des résistances reste exceptionnellement faible, l'augmentation de la résistance totale semble constante et sensiblement indépendante du taux de conversion et de la densité de courant (en accord avec l'étude à taux de conversion constante). Un ΔR de $\sim 200 m\Omega.cm^2/1000h$ est ainsi mesuré.

Le premier palier de reproductibilité à $SC=34\%$ et $i=-0,5 A/cm^2$ est similaire aux précédentes études, par contre le deuxième est légèrement meilleur au niveau de la résistance série. Cette amélioration n'est pas expliquée et peut provenir de l'effet du temps.

Pour approfondir cette étude, les diagrammes d'impédance représentés figure V-34 ont été modélisés avec le circuit électrique équivalent à quatre contributions afin d'identifier les mécanismes qui interviennent dans la dégradation des performances. Les résultats de ces calculs sont résumés sur la figure V-36 représentant l'évolution des différentes résistances du circuit électrique équivalent en fonction de la densité de courant et du taux de conversion.

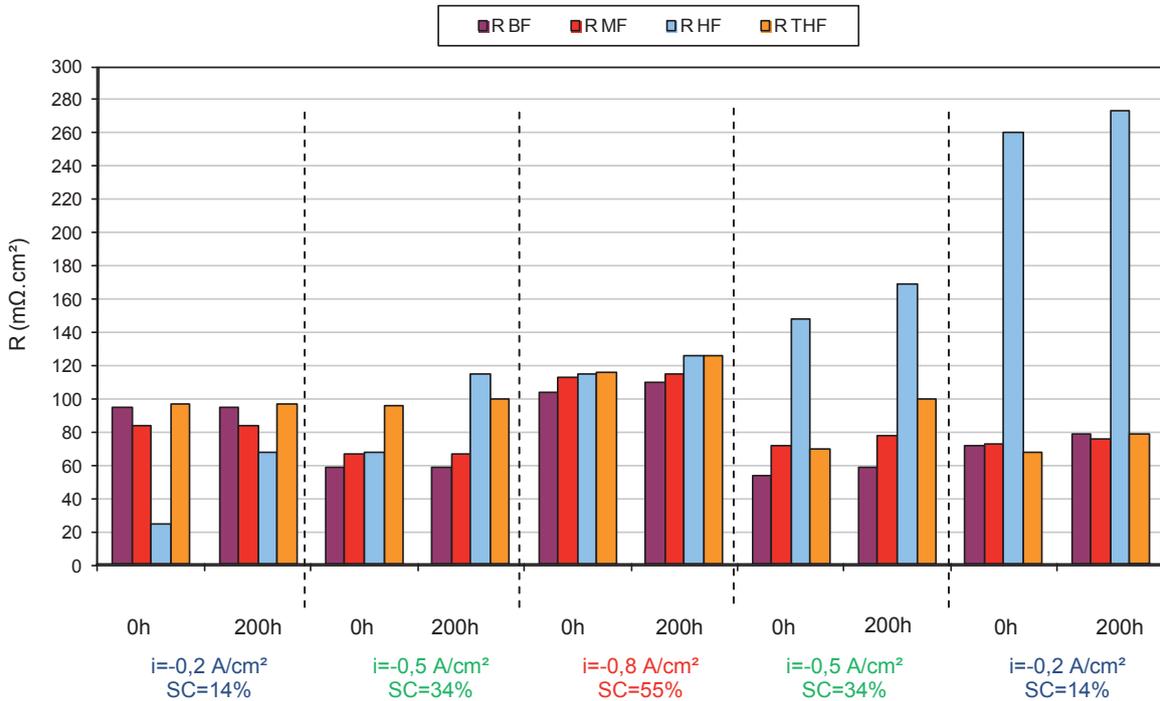


Figure V-36 : Evolution des résistances des quatre contributions lors de l'étude à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits d'entrée cathodique/anodique constants=12 NmL/min/cm²

Avec des écarts pouvant aller jusqu'à 50% d'erreur, les mécanismes répondant à hautes fréquences HF (5-100 Hz) semblent être majoritairement responsables de l'augmentation de la résistance totale. Cette dégradation semble indépendante des conditions de fonctionnement et serait plutôt liée au temps de fonctionnement. Aux forts taux de conversion et fortes densités de courant les mécanismes répondant aux basses fréquences BF (0,01-0,5 Hz) interviennent mais très faiblement dans la dégradation de la cellule. Une mesure à plus fort courant aurait été nécessaire pour confirmer ce comportement.

2.3.4 Comparaison des études séquentielles de 200 heures et stationnaires de 1000 heures

L'étude séquentielle à différentes densités de courant et taux de conversion mais à débits de gaz d'entrée constants est superposée avec celles réalisées en conditions stationnaires pendant 1000 heures dans les mêmes conditions à $i = 0$; $-0,2$; $-0,5$ et $-0,8$ A/cm² et présentée sur la figure V-37.

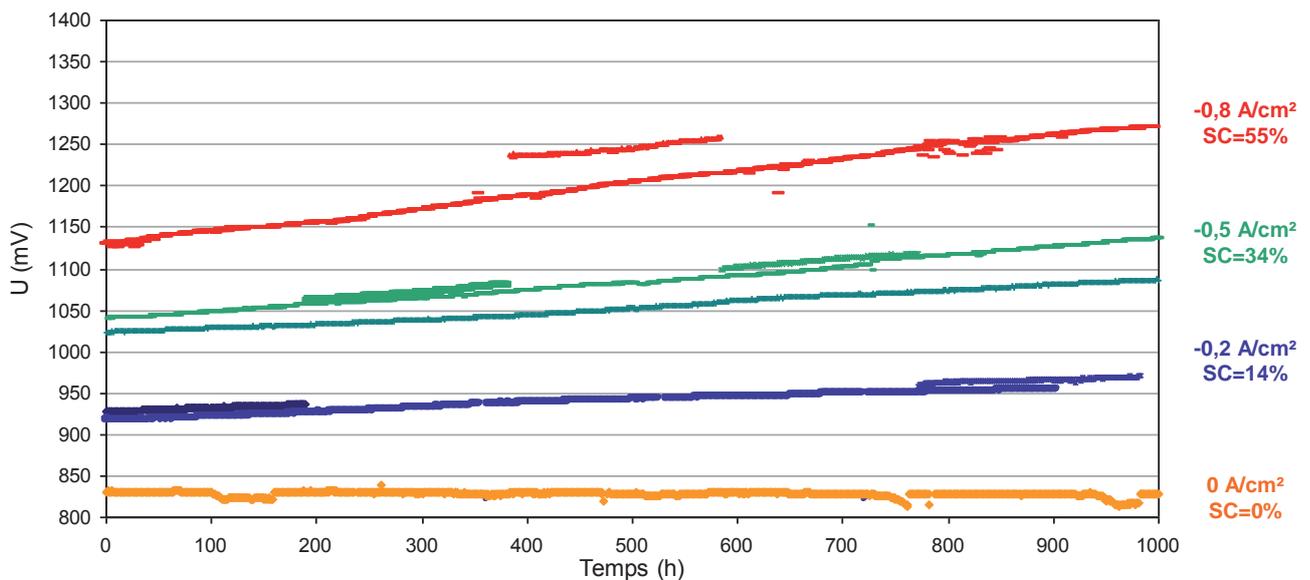


Figure V-37 : Evolution de la tension des différents essais réalisés à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits d'entrée cathodique/anodique constants=12 NmL/min/cm²

Le suivi de la tension montre comme précédemment mentionné au paragraphe 1.2 que les essais sont assez reproductibles et que les études séquentielles sont sensiblement similaires aux études en conditions stationnaires de 1000 heures avec un écart type de 30% d'erreur sur l'augmentation de la tension (comme présenté en début de ce chapitre).

Dans le tableau V-7 sont résumés les principaux taux de dégradation des différents essais réalisés à débits de gaz constants.

i	SC	t	ΔU	dr	ΔR_s^*	ΔR_p^*	ΔR_t^*
A/cm ²	%	h	mV / 1000h	% / 1000h	m Ω .cm ² / 1000h	m Ω .cm ² / 1000h	m Ω .cm ² / 1000h
0	0	1000	0	0	13	290	300
-0,2	14	200	48	5,4	20	180	200
-0,2	14	200	55	5,5	-60	330	270
-0,2	14	1000	40	4,3	12	210	230
-0,5	34	200	95	8,6	44	220	270
-0,5	34	200	99	9,4	2	190	190
-0,5	34	1000	63	6,2	25	150	180
-0,5	34	1000	97	9,4	22	210	230
-0,8	55	200	110	8,9	53	90	150
-0,8	55	1000	142	12,6	25	230	250

*mesuré au point de fonctionnement

Tableau V-7 : Taux de dégradation pour les différentes études réalisées à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits d'entrée cathodique/anodique constants=12 NmL/min/cm²

En accord avec les études précédentes, on retrouve que la vitesse de dégradation de la tension est plus rapide aux forts taux de conversion et aux fortes densités de courant. La vitesse de dégradation de la résistance totale est quasi constante quel que soit l'essai considéré : ΔR mesuré au point de fonctionnement est compris entre 150 et 300 m Ω .cm²/1000h. Cette dégradation provient essentiellement de la résistance de polarisation. Le comportement de la résistance série est quant à lui plus difficile à évaluer du fait des faibles valeurs de cette résistance.

Une étude complémentaire réalisée à l'OCV pendant 1000 heures est également représentée (en orange sur la figure V-37). Durant 1000 heures de fonctionnement à 0 A/cm², l'OCV reste à 828 mV et la température à 800°C. Le fait que la tension reste constante montre qu'il n'y a pas de fuite supplémentaire entre les deux chambres durant toute la durée de l'essai. Les courbes i-V elles, évoluent dans le temps avec une baisse générale des performances. Proche de l'OCV, l'ASR passe de 0,59 Ω .cm² en début d'essai à 0,88 Ω .cm² après 1000 heures de fonctionnement, soit $\Delta ASR=290$ m Ω .cm²/1000h. Cette dégradation en fonctionnement sans courant prouve qu'une partie de la baisse des performances de la cellule n'est pas liée à la densité de courant et/ou au taux de conversion lors du fonctionnement, mais plutôt à la durée de fonctionnement. Il semblerait que pour la CSC4, quelle que soit la densité de courant et le taux de conversion, il y a forcément une dégradation intrinsèque propre à la cellule, probablement d'ordre physico-chimique ou microstructurale en lien avec la haute température en particulier.

En toute rigueur, pour pouvoir comparer les études entre elles, l'augmentation des résistances totales ou des ASR doit être mesurée à la même densité de courant pour tous les essais. Les valeurs des ASR mesurées à d'autres densités de courant lors de l'étude stationnaire de 1000 heures à i=0 A/cm² sont résumées dans le tableau V-8.

SC	i	ASR t=0h	ASR t=1000h	Δ ASR
%	A/cm ²	Ω .cm ²	Ω .cm ²	m Ω .cm ² /1000h
0	0	0,59	0,88	290
14	-0,2	0,44	0,66	220
34	-0,5	0,42	0,66	240
55	-0,8	0,91	1,13	220

Tableau V-8: ASRs calculées à différentes densités de courant lors de l'étude stationnaire de 1000 heures à l'OCV à 800°C sous 90% vol. H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique, 100% vol. air côté anodique, à débits cathodique/anodique d'entrée constants=12 NmL/min/cm²

Suivant la densité de courant de mesure on retrouve un comportement de l'ASR en cuvette caractéristique de la CSC4 (Chapitre IV.2. Influence de la densité de courant sur le comportement de la CSC4). De plus quelle que soit la densité de courant de mesure, l'augmentation de la résistance totale est du même ordre de grandeur : comprise entre 220 et 290 m Ω .cm²/1000h. Ces valeurs sont comparables à celles du tableau V-7 mesurées aux mêmes densités de courant mais lors des études longue durée de 1000 heures à différentes densités de courant. Ainsi, quelle que soit la densité de courant (ou SC) de mesure et de fonctionnement, l'augmentation de la résistance de la CSC4 est comprise entre 200 et 300 m Ω .cm²/1000h.

Si tel est le cas, les courbes i-V mesurées au même temps de fonctionnement mais pour des densités de courant et/ou taux de conversion de fonctionnement différents, doivent être superposables.

Pour le montrer, l'ensemble des points de toutes les études à débits constants, à différentes densités de courant de fonctionnement mesurés sur les courbes i-V au cours du temps à 0 ; -0,2 ; -0,5 et -0,8 A/cm² sont superposés sur un même graphique (figure V-38).

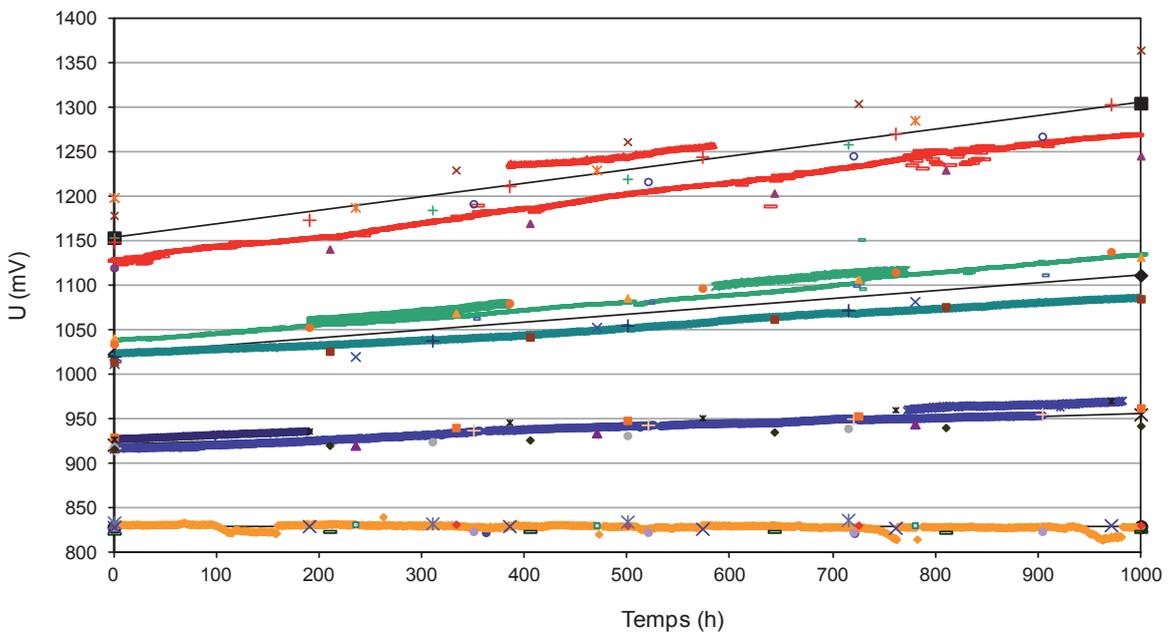


Figure V-38 : Evolution des tensions des études réalisées à différentes densités de courant de fonctionnement et mesurées à 0 ; -0,2 ; -0,5 et -0,8 A/cm² à l'aide des courbes i-V réalisées au cours du temps

La figure V-38 montre ainsi qu'à débits constants quelles que soient les densités de courant (ou SC) de fonctionnement longue durée, les tensions mesurées à $i=0$; -0,2 ; -0,5 et -0,8 A/cm² sur les courbes i-V réalisées au cours du temps se superposent aux tensions d'étude. Pour toutes les densités de courant de fonctionnement, les courbes i-V, même après 1000 heures de fonctionnement se superposent donc avec celle réalisée au même temps de fonctionnement à celle ayant fonctionné à $i=0$ A/cm². Les droites noires sur la figure V-38 représentent les tendances moyennes des tensions à cette densité de courant. A partir de ces droites, les valeurs moyennes des principaux taux de dégradation sont calculées et résumées dans le tableau V-9.

Globalement on retrouve les valeurs présentées dans cette étude au tableau V-7. Le $\Delta U/i$ est légèrement plus faible que celui des études précédentes, mais reste constant quelle que soit la densité de courant considérée. Cependant, ces approximations semblent valables lorsque l'on se place proche du domaine de linéarité. Il faudrait approfondir cette étude à des densités de courant ou SC plus élevés afin de confirmer ce comportement.

i (A/cm²)	U t=0h mV	U t=1000h mV	ΔU mV/1000h	dr %	$\Delta U/i$ mOhm.cm ² /1000h
0	828±5	829±5	0,7	0,1	-
-0,2	921±6	955±11	34±7	3,7±0,7	170
-0,5	1023±12	1112±22	89±18	8,7±1,7	180
-0,8	1154±31	1305±46	151±30	13,1±2,6	190

Tableau V-9 : Taux de dégradation moyens calculés aux différentes densités de courant

Ainsi,

- En durabilité, à débit de gaz cathodique d'entrée constant, plus le taux de conversion et la densité de courant sont élevées, plus la vitesse de dégradation de la tension est élevée.
- Lors de l'étude séquentielle, le passage à des conditions plus sévères, n'engendre pas de dégradations supplémentaires pour les paliers suivants. Ce résultat se retrouve également dans les études précédentes et témoigne d'une part de dégradation « réversible »
- La dégradation de la résistance totale semble indépendante des conditions de fonctionnement et reste quasi constante au cours du temps. Dans ces conditions d'essai, $\Delta R \approx 200 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 / 1000 \text{ h}$. En multipliant cette valeur par la densité de courant de fonctionnement, il est alors possible d'avoir un ordre de grandeur de la vitesse de dégradation de la tension en mV/1000h. Elle est majoritairement liée à la résistance de polarisation.
- Cette dégradation provient essentiellement des mécanismes répondant aux hautes fréquences HF (5-100 Hz) que l'on suppose liés aux phénomènes d'activation.
- Aux forts taux de conversion, les mécanismes répondant aux basses fréquences BF (0,01-0,5Hz) et supposés être liés au processus de conversion ou à un processus lié au cermet contribuent mais très faiblement à la dégradation.

2.4 Conclusion sur l'influence des paramètres de fonctionnement en durabilité

A titre indicatif, l'ensemble des paramètres de durabilité des différentes études réalisées et les résultats associés sont résumés dans le tableau V-10.

i	SC	Débit	t	ΔU	dr	ΔR_t^*
A/cm ²	%	NmL/min/cm ²	h	mV / 1000h	% / 1000h	m Ω .cm ² / 1000h
0	0	12	1000	0	0	300
-0,2	14	12	200	48	5,4	200
-0,2	14	12	200	55	5,5	270
-0,2	14	12	1000	40	4,3	230
-0,5	34	12	200	95	8,6	270
-0,5	34	12	200	99	9,4	190
-0,5	34	12	1000	63	6,2	180
-0,5	34	12	1000	97	9,4	230
-0,8	55	12	200	110	8,9	150
-0,8	55	12	1000	142	12,6	250
-0,2	34	4,8	100	44	4,6	350
-0,2	34	4,8	100	78	8	330
-0,5	34	12	100	102	10	230
-0,5	34	12	100	145	13,8	340
-0,8	34	19,2	100	206	18,6	300
-0,5	17	24	200	63	6,3	150
-0,5	34	12	200	108	10,6	160
-0,5	34	12	200	106	10	230
-0,5	34	12	200	61	5,4	90
-0,5	69	6	200	142	12,2	370
-0,5	83	5	200	182	14,5	570

*mesuré au point de fonctionnement

Tableau V-10 : Paramètres de fonctionnement et taux de dégradation des différentes études réalisées

Grâce à ces trois études couplées, il est possible d'analyser l'influence de ces paramètres de fonctionnement sur le comportement en durabilité de la CSC4.

2.4.1 Influence de la densité de courant sur le comportement en durabilité

Que ce soit à débits de gaz d'entrée constants (figure V-35), ou à taux de conversion constants (figure V-27), la dégradation de la résistance totale reste constante ($\Delta R=200-300$ m Ω .cm²/1000h) lorsque la densité de courant augmente. Cela prouve que la vitesse de dégradation de la résistance totale de la cellule est indépendante de la densité de courant opératoire et est comprise entre 200 et 300 m Ω .cm²/1000h pour cette cellule dans la gamme de densité de courant étudiée.

Par conséquent, comme ΔR est lié à ΔU par la densité de courant, plus la densité de courant est élevée plus la vitesse de dégradation de la tension est grande, que ce soit en modifiant les débits ou pas. Cette évolution est représentée sur la figure V-39.

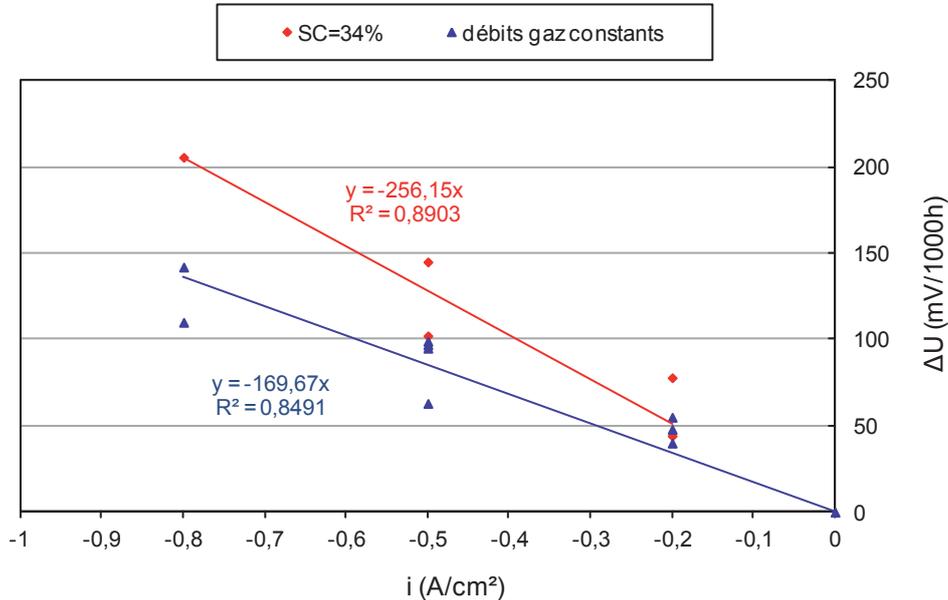


Figure V-39 : Evolution des vitesses de dégradation de la tension en fonction de la densité de courant suivant les conditions de fonctionnement choisies : débits de gaz cathodique d'entrée ou taux de conversion constants

Les coefficients directeurs des droites modélisées à la figure V-39 peuvent être assimilés au ΔR . Pour l'étude à débits de gaz constants il vaut $\Delta R \sim 170 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2/1000\text{h}$ et pour l'étude à SC constant celui-ci vaut $\Delta R \sim 260 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2/1000\text{h}$. On retrouve bien le même ordre de grandeur que les valeurs décrites précédemment.

En résumé la densité de courant n'a donc pas d'effet sur la dégradation de la résistance de la CSC4 dans la gamme d'étude ($i < -0,8 \text{ A/cm}^2$). Elle reste constante à $\Delta R = 200-300 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2/1000\text{h}$. De ce fait, la vitesse de dégradation de la tension est plus élevée aux fortes densités de courant de fonctionnement. Ce comportement permet de comprendre pourquoi il n'y a pas de dégradation supplémentaire après un palier à forte densité de courant.

2.4.2 Influence du taux de conversion sur le comportement en durabilité

Au cours du temps, l'évolution de la résistance totale de la cellule se comporte différemment suivant les conditions de fonctionnement.

Comme précédemment, à débit de gaz cathodique constant, la dégradation de la résistance est constante pour tous les SC étudiés, et de l'ordre de $\Delta R = 200-300 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2/1000\text{h}$ (figure V-35 et triangles bleus figure V-40).

Lors de l'étude à densité de courant constante, la dégradation de la résistance augmente lorsque le SC est élevé, c'est-à-dire lorsque le débit de gaz cathodique d'entrée devient faible (croix rouge figure V-40). Aux faibles taux de conversion, elle semble toutefois rester quasi constante. Il y aurait en fait un changement de comportement pour des SC proches de 50-60%. Pour l'étude à débits constants, des valeurs de taux de conversion plus extrêmes auraient peut-être permis d'élargir le domaine étudié et de vérifier si le comportement de la résistance en durabilité reste identique aux forts taux de conversion.

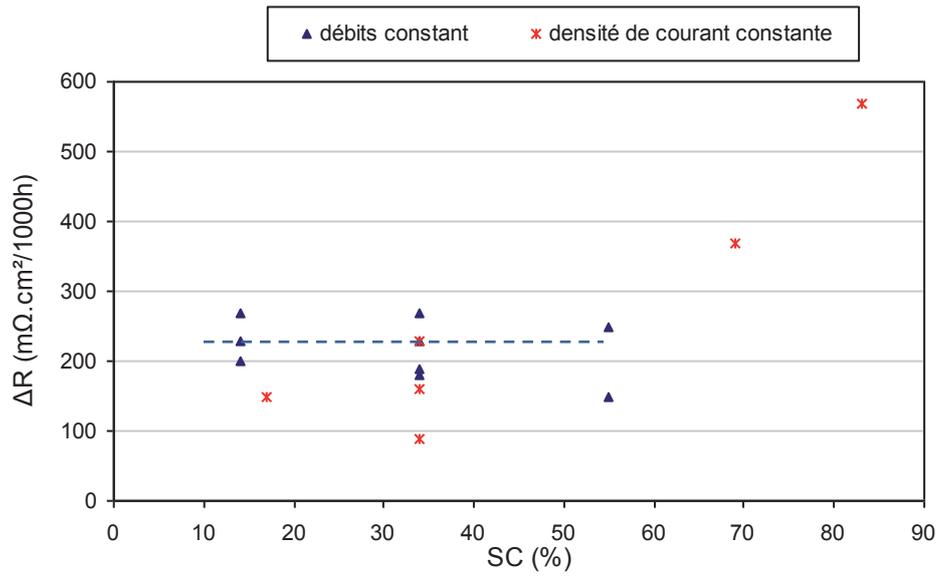


Figure V-40 : Evolution des vitesses de dégradation de la résistance totale en fonction du taux de conversion suivant les conditions de fonctionnement choisies : débit de gaz cathodique d'entrée ou densité de courant constants

Aux faibles taux de conversion les mécanismes responsables de la dégradation de la résistance seraient liés aux hautes fréquences HF (5-100Hz). Ces mécanismes ont été identifiés dans le chapitre précédent comme étant liés aux phénomènes d'activation. Aux forts taux de conversion, en plus des mécanismes HF, des mécanismes basses fréquences BF (0,01-0,5 Hz) supposés être liés au processus de conversion et aussi à un processus lié au cermet contribueraient aussi à cette dégradation, bien qu'assez faiblement. Aux faibles taux de conversion, la vitesse de dégradation de la résistance serait constante.

Pour la tension, que ce soit en modifiant la densité de courant ou les débits des gaz entrants, plus le taux de conversion est élevé, plus la vitesse de dégradation de la tension est élevée. Ce comportement est représenté sur la figure V-41, avec en triangles bleus les valeurs issues de l'étude à débits constants et en croix rouges celles issues de l'étude à densité de courant constante. Comme précédemment, pour l'étude à débits constants, l'augmentation de ΔU avec le taux de conversion est due à la densité de courant qui augmente aussi. Pour l'étude à densité de courant constante, l'évolution de ΔU est semblable à celle de ΔR .

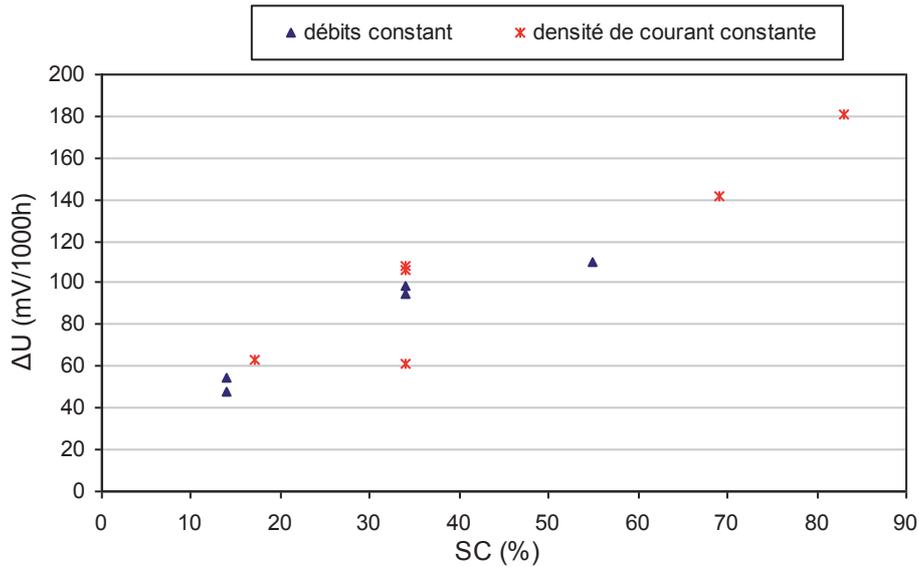


Figure V-41 : Vitesses de dégradation de la tension en fonction du taux de conversion suivant les conditions de fonctionnement choisies : débit cathodique d'entrée ou densité de courant constants

Ainsi, comme pour la densité de courant, le fonctionnement à des taux de conversion inférieurs à 60% ne semble pas (ou peu) avoir d'influence sur la dégradation de la résistance, elle reste comprise entre $\Delta R=200$ et $300 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2/1000\text{h}$. Par contre au-delà de $SC=60\%$, d'autres mécanismes de dégradation interviendraient ($BF : 0,01-0,5 \text{ Hz}$), accélérant la dégradation de la résistance et par conséquent celle de la tension aussi. Un fonctionnement prolongé à fort taux de conversion n'est finalement pas à privilégier.

2.4.3 Influence du débit cathodique d'entrée

L'influence du débit cathodique d'entrée sur la vitesse de dégradation de la résistance est représentée sur la figure V-42. On retrouve que pour l'étude à densité de courant constante, les faibles débits qui correspondent à de forts taux de conversion accélèrent la dégradation de la résistance (triangles bleus de la figure V-42). De plus, pour un taux de conversion modéré de 34%, quelle que soit la densité de courant et les débits de gaz, la dégradation de la résistance reste constamment à $\Delta R=300 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2/1000\text{h}$ (losanges rouges de la figure V-42).

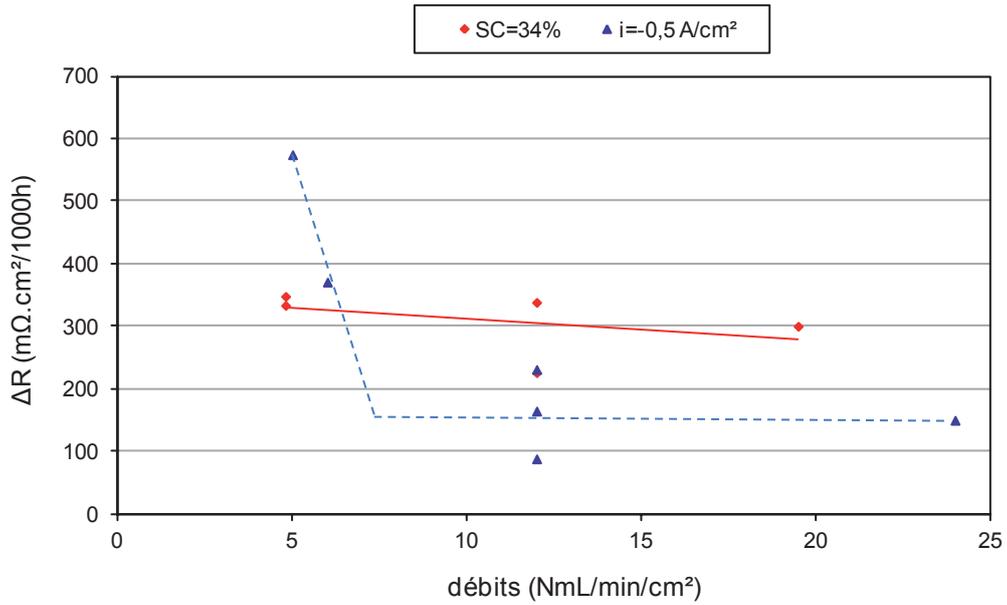


Figure V-42 : Vitesses de dégradation de la résistance en fonction des débits suivant les conditions de fonctionnement choisies : SC ou densité de courant constants

Le profil de ΔU représenté figure V-43 en fonction des débits de gaz est le même que celui de ΔR obtenu pour l'étude à densité de courant constante : les faibles débits correspondant ici aux forts taux de conversions accélèrent l'augmentation de la tension. De plus, pour l'étude à taux de conversion constante, ΔU se dégrade avec les débits croissants, c'est-à-dire les densités de courants croissantes.

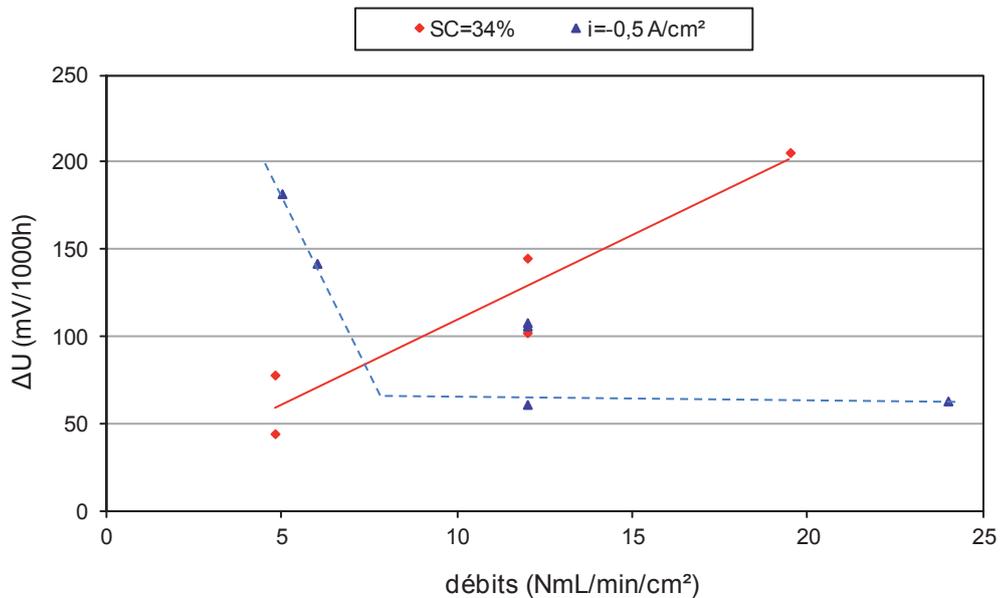


Figure V-43 : Vitesses de dégradation de la tension en fonction des débits suivant les conditions de fonctionnement choisies : SC ou densité de courant constants

Les trois études se complètent et se justifient. On trouve ainsi que le débit cathodique d'entrée peut être un paramètre influant sur la dégradation de la résistance s'il devient trop faible et que les taux de conversion dépassent 60%. Sinon dans la zone de linéarité, les débits de gaz n'influencent pas sur la dégradation de la résistance.

Pour conclure sur l'influence des paramètres de fonctionnement, pour des conditions de fonctionnement dans la partie linéaire, le taux de conversion, les débits et la densité de courant ne semblent pas avoir d'influence sur la dégradation de la résistance de la cellule. Elle reste constante entre $\Delta R=200$ et $300 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2/1000\text{h}$. Cette constante dégradation au cours du temps proviendrait des mécanismes de hautes fréquences HF (5-100 Hz) liés aux mécanismes d'activation. Aux conditions plus extrêmes : $SC > 60\%$, faibles débits ($< 6 \text{ Nml/min/cm}^2$) et probablement aussi aux fortes densités de courant ($|i| > -0,8 \text{ A/cm}^2$) d'autres mécanismes interviendraient, augmentant la résistance. Ils seraient liés par exemple aux basses fréquences BF (0,01-0,5 Hz) et assimilés aux phénomènes de conversion ou d'activation au sein du cermet.

La dégradation de la résistance est ici un paramètre primordial pour la compréhension de la dégradation de la tension de la CSC4 aux différentes conditions de fonctionnement.

3 Caractérisations physico-chimiques et microstructurales post-tests

Des caractérisations physico-chimiques et microstructurales post-test sont réalisées sur les cellules ayant fonctionné 1000 heures en conditions stationnaires. Ces analyses ont pour objectif de faire le lien entre les baisses de performances électrochimiques et l'évolution de la microstructure des cellules et/ou de la composition de leurs matériaux.

Les cellules sont analysées de l'échelle macroscopique à nanométrique à l'aide de la microscopie optique, de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie Raman et de la fluorescence par rayons X (XRF).

3.1 Caractérisations physico-chimiques et microstructurales post-tests à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, les changements détectés entre une cellule neuve et une cellule ayant fonctionné 1000 heures semblent provenir en grande partie du démontage de la cellule du banc d'essai.

En effet, lors du démontage des grilles de collectage, une partie du LSFC et de la couche de Ni est partiellement arrachée.

A cette échelle aucune modification de structure et aucune fissure ne sont détectées.

3.2 Caractérisations physico-chimiques et microstructurales post-tests à l'échelle microscopique

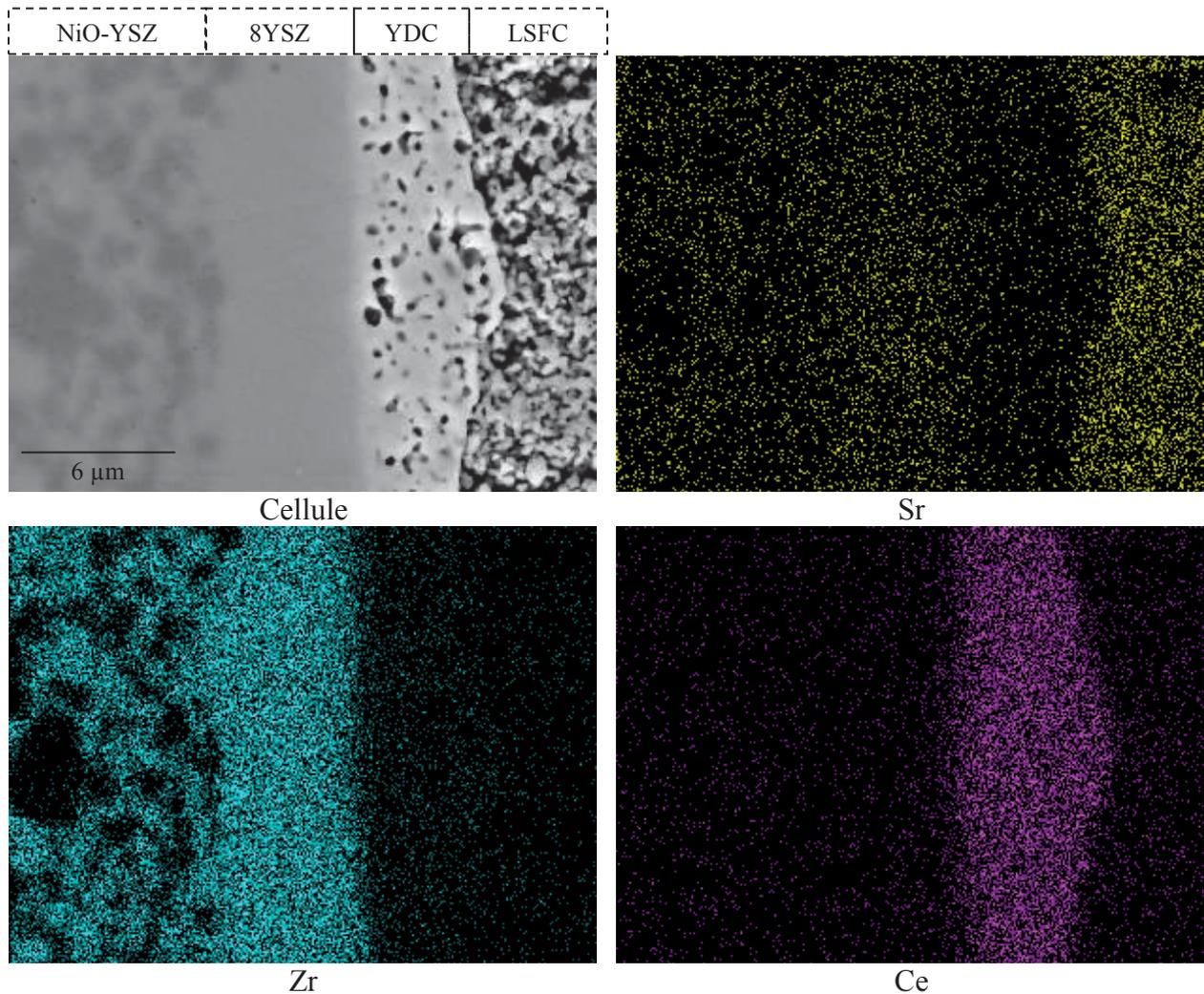
3.2.1 Caractérisations post-tests par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS)

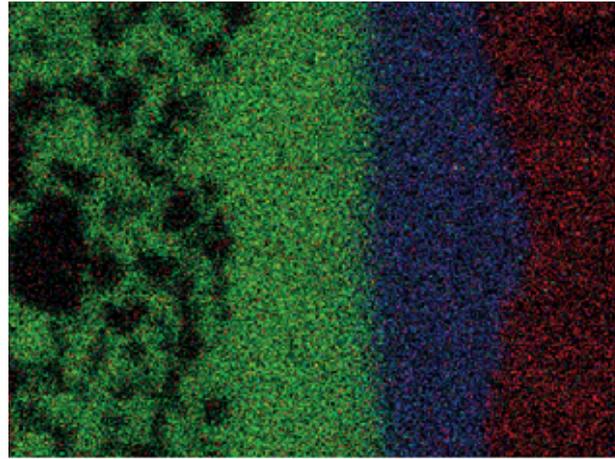
3.2.1.1 Caractérisations post-tests d'une cellule neuve

A l'échelle micrométrique, les épaisseurs des différentes couches de la cellule sont mesurées au MEB. Initialement il y a quelques hétérogénéités en terme d'épaisseur pour la couche collectrice de Ni (de 3 à 15 μm), l'électrolyte YSZ (de 4 à 8 μm), la couche protectrice YDC (de 3 à 8 μm) et la couche LSFC (de 32 à 40 μm).

L'analyse EDS réalisée à 15 kV pendant 360 secondes sur la cellule neuve révèle la globalité des éléments attendus, il n'y a pas d'éléments supplémentaires. Dans ces conditions de mesures la résolution est de l'ordre de 200 à 300 nm.

Une cartographie chimique XMap et une image reconstituée des éléments caractéristiques de la cellule (Zr, Ce et Sr) sont représentées figure V-44.





Zr / Ce / Sr / Ni

Figure V-44 : XMap et image reconstituée de la cellule neuve, 15 kV, G:x15k, Résolution : 1024 (l=23,81µm / h =17,96µm), SE (électrons secondaires)

L'interface couche barrière YDC/LSFC est nette par contre l'interface électrolyte/YDC semble présenter une superposition du Zr et du Ce. Ce résultat est confirmé par les lignes de profils chimiques présentés sur la figure V-45 : une zone de diffusion de 2 µm à l'interface YSZ/YDC est mise en évidence entre les points 12 et 14 µm (représentés en pointillés).

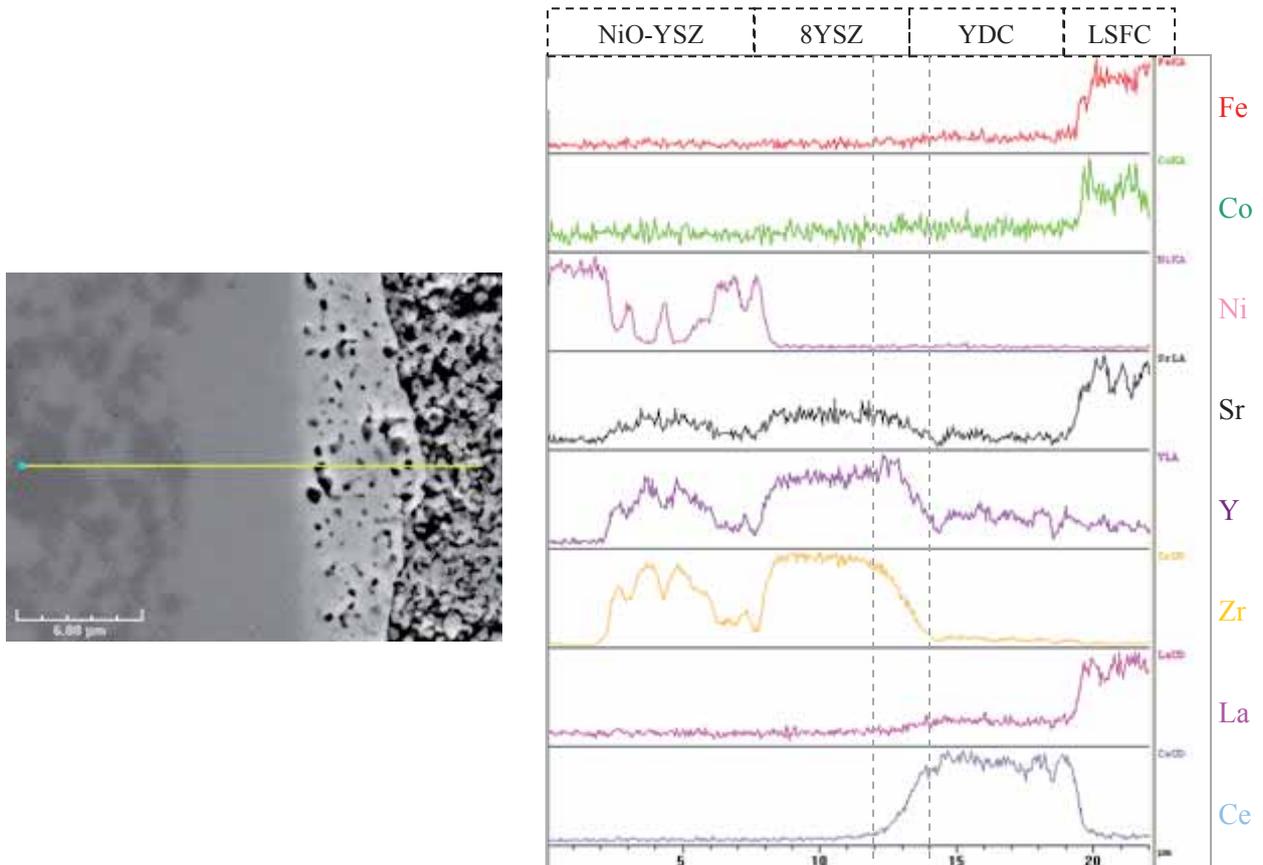


Figure V-45 : Lignes de profils réalisées au sein de la cellule neuve, 440 points, Espacement=0,05 µm, Temps= 776s, Longueur =22µm, 15 kV, G:x15k, SE (électrons secondaires)

Un focus sur la ligne de profil du lanthane révèle lui aussi une zone de diffusion du lanthane dans la couche de YDC. Les lignes de profil relatives au strontium sont difficilement exploitables car les raies $K\alpha$ du strontium (1,8066 keV) et de l'yttrium (1,9200 keV) sont relativement proches et donc peu déconvoluables.

3.2.1.2 Caractérisations post-tests d'une cellule ayant fonctionné 1000 heures à $i=-0,8 \text{ A/cm}^2$

Les résultats des caractérisations par MEB étant identiques quelles que soient les conditions opératoires, seuls les résultats de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $i=-0,8 \text{ A/cm}^2$ sont présentés ici. Une micrographie MEB de cette dernière est présentée figure V-46.

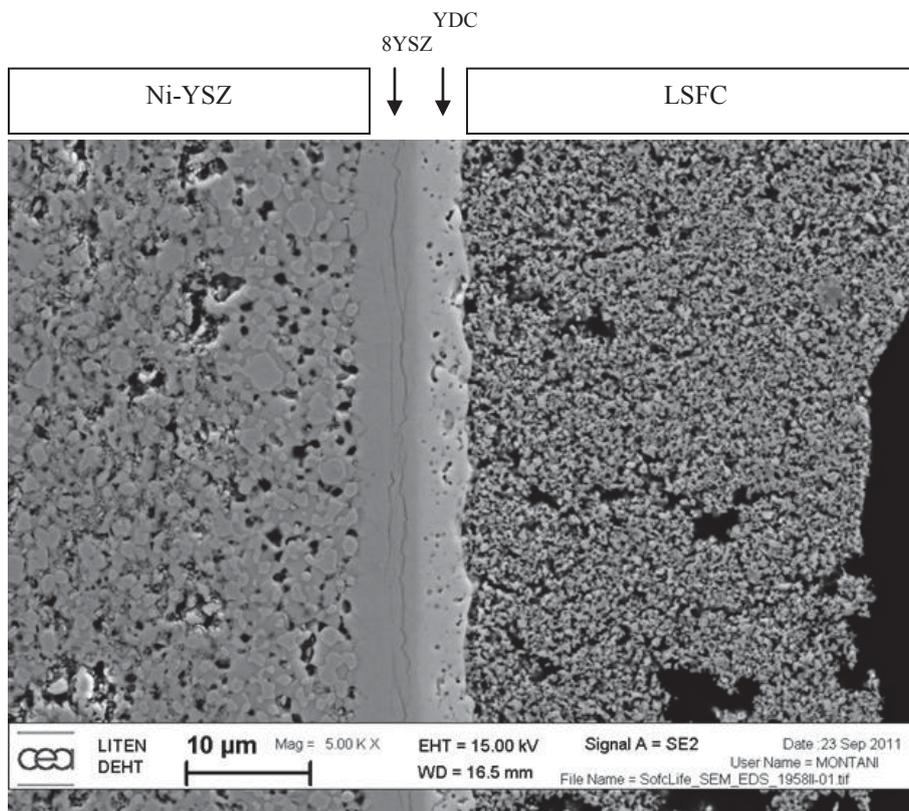


Figure V-46 : Micrographie MEB (LEO 1530) de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $i=-0,8 \text{ A/cm}^2$, 15kV, SE

La structure est identique à celle de la cellule neuve mis à part le cermet réduit qui présente maintenant des porosités. Il n'y a pas non plus de changements significatifs d'épaisseurs de couches. Sur toutes les cellules ayant fonctionné 1000 heures est apparue une fissure non continue dans l'électrolyte. Elle se situe à environ 2 ou 3 µm de l'interface électrolyte/couche d'YDC. Cette zone correspond aussi à la zone de diffusion de Zr et Ce observée sur la cellule neuve (figure V-45). Cette fissure est mise en évidence à la figure V-47.

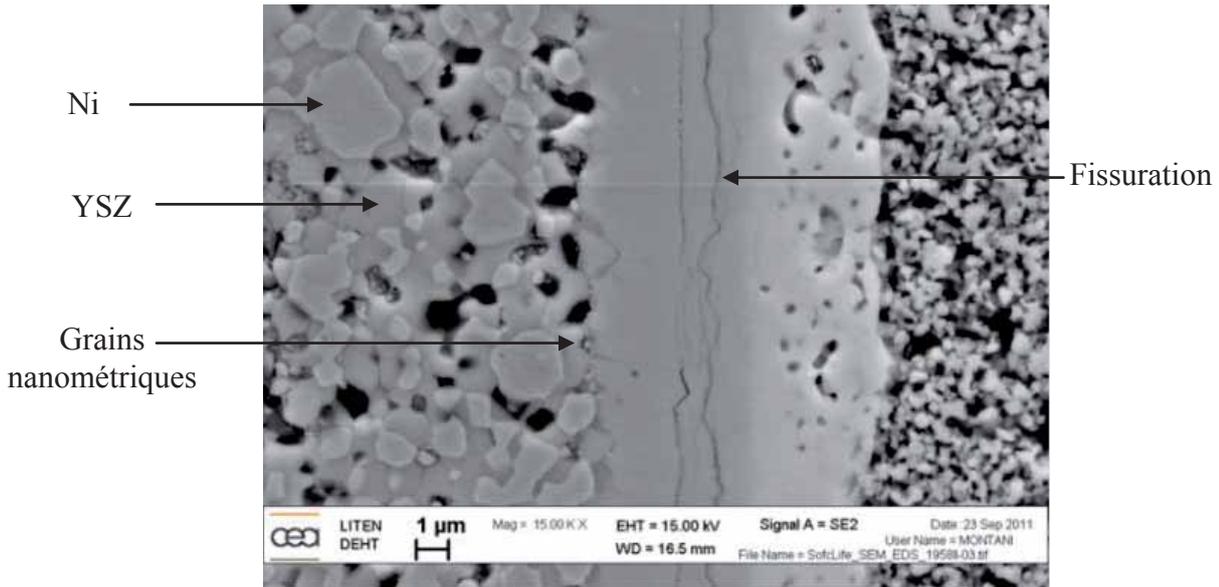
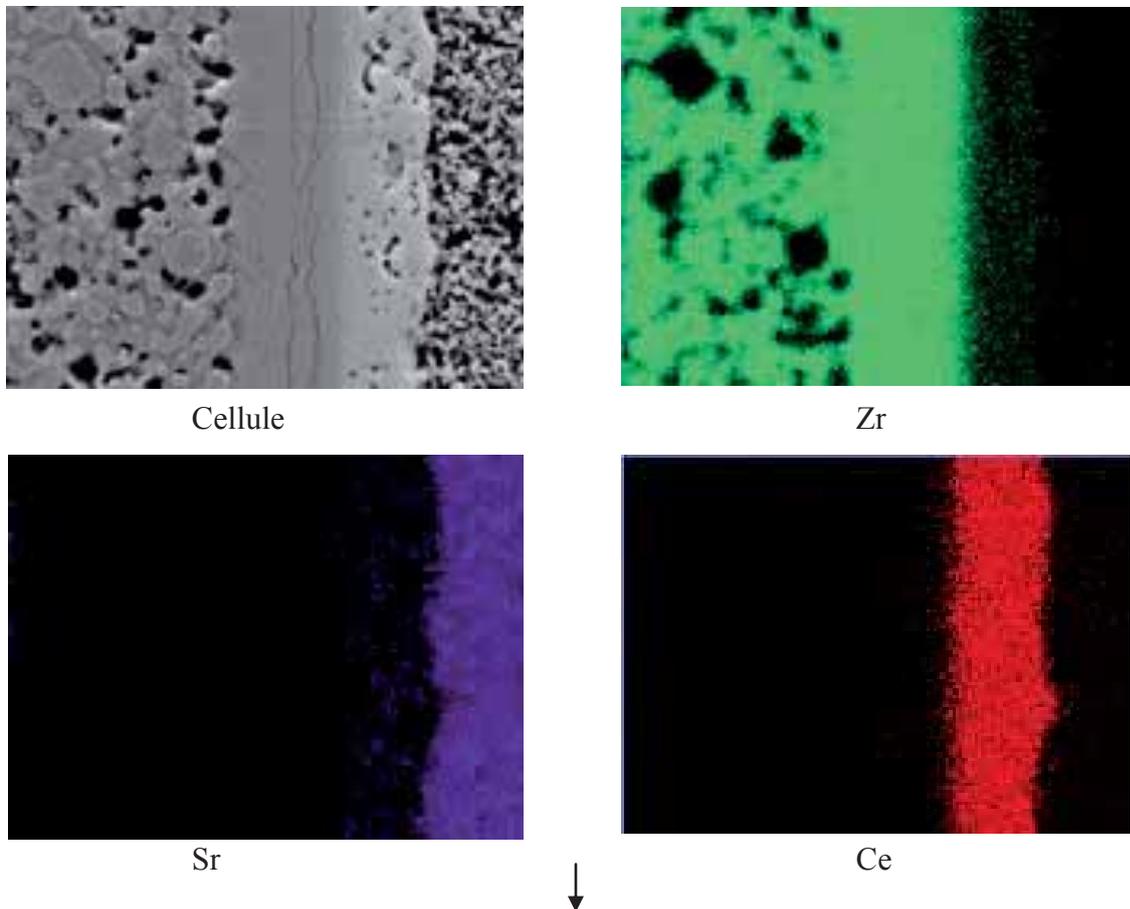


Figure V-47 : Micrographie MEB (LEO 1530) de la coupe polie d'une cellule ayant fonctionné 1000 heures à $i=-0,8 \text{ A/cm}^2$, 15kV, SE

A l'interface électrolyte/Ni-YSZ, des grains nanométriques aux joints de grain proche de l'interface YSZ/Ni-YSZ semblent présents. Les analyses EDS ne permettent pas de confirmer si ce sont des grains de Ni (taille de grains trop faible). La cartographie chimique XMap et l'image reconstituée des éléments caractéristiques de la cellule après 1000 heures de fonctionnement sont présentées à la figure V-48.



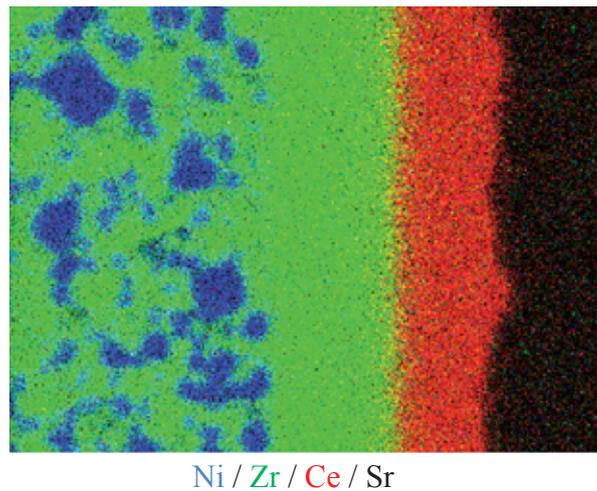


Figure V-48 : XMap et image reconstituée de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $i=-0,8 \text{ A/cm}^2$, 15kV, G:x15k, Résolution : 1024 ($l=23,81\mu\text{m}$ / $h= 17,96\mu\text{m}$), SE

Comme la cellule neuve, à l'interface entre l'électrolyte et la barrière de diffusion (YDC), il y a une superposition du zirconium et du cérium. Cette superposition est de l'ordre de $2\mu\text{m}$ et cette zone n'est pas plus large que dans le cas de la cellule neuve (cf comparaison des figures V-48 et V-49).

La ligne de profil du lanthane révèle comme pour la cellule neuve une zone de diffusion à travers la couche barrière YDC. L'analyse d'image n'a pas permis d'évaluer l'évolution de la porosité des électrodes après fonctionnement.

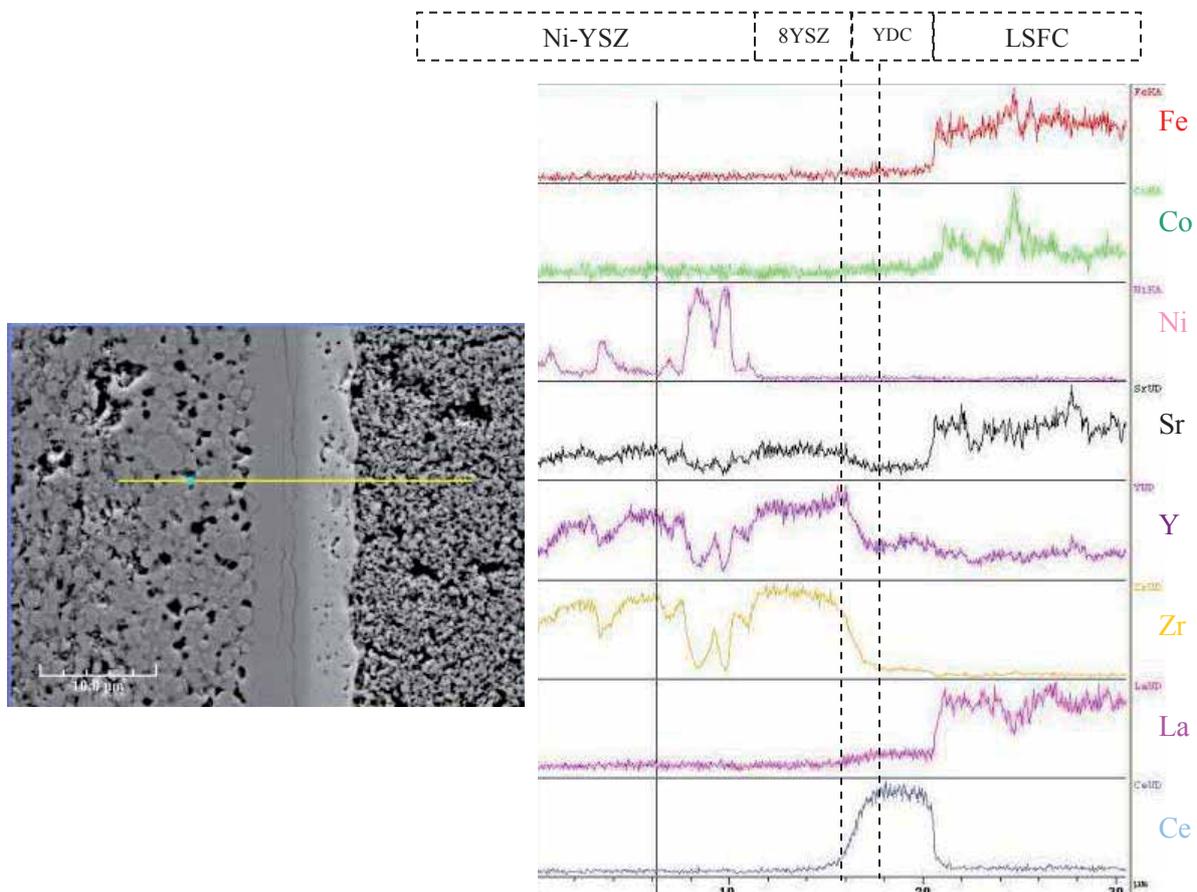


Figure V-49 : Lignes de profil au sein de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $-0,8 \text{ A/cm}^2$

Ainsi, à cette échelle, après 1000 heures de fonctionnement, la composition chimique des différentes couches de la cellule ne semble pas évoluer au cours du temps. Aucune impureté et nouvelle phase ne sont détectées. Une zone de diffusion de Zr, Ce et Y à l'interface entre l'électrolyte (YSZ) et la couche barrière (YDC) est présente initialement et se retrouve après fonctionnement. Son épaisseur est de 2 μ m environ.

Une fissure non continue est apparue après 1000 heures de fonctionnement dans l'électrolyte du côté de la couche d'YDC c'est-à-dire dans et/ou proche de cette zone de diffusion.

L'exploitation des résultats à l'interface électrode à oxygène / électrolyte n'est pas réalisable car nous sommes à la limite de résolution spatiale de la technique EDS. On note cependant la présence de lanthane dans la couche d'YDC (initialement et après un fonctionnement prolongé). Très localement, des zones de délaminage entre le LSFC et YDC sont détectées sur certaines cellules ayant fonctionné 1000 heures, même celle ayant opéré à 0 A/cm². Ce délaminage peut-être apparu au démontage de la cellule ou encore lors de la préparation de l'échantillon pour l'expertise.

Ainsi, peu de changements microstructuraux et physico-chimiques sont observés au MEB-EDS entre une cellule neuve et celles ayant fonctionné 1000 heures. Ils ne suffisent pas en tout cas à expliquer les pertes de performances en durabilité. La présence de la fissure dans l'électrolyte semblerait être due à la préparation de l'échantillon pour les analyses post-tests, car une telle détérioration de l'électrolyte aurait sans doute beaucoup plus impacté les performances électrochimiques de la cellule. Cela dit, sa présence est preuve d'une fragilité de l'électrolyte dans cette zone.

D'autres techniques de caractérisations physico-chimiques ont donc été utilisées afin de compléter cette étude.

3.2.2 Caractérisations post-tests par diffraction des Rayons X (DRX)

Une autre technique de caractérisation physico-chimique utilisée dans cette étude est la diffraction des rayons X. Cette technique permet de détecter les changements de structure cristalline et la présence de nouvelles phases ou d'impuretés cristallines, avec une limite de détection de 5% en masse.

Après 1000 heures de fonctionnement, quelles que soient les conditions opératoires, les raies relatives à NiO n'apparaissent pas sur le diagramme de diffraction représenté figure V-50.

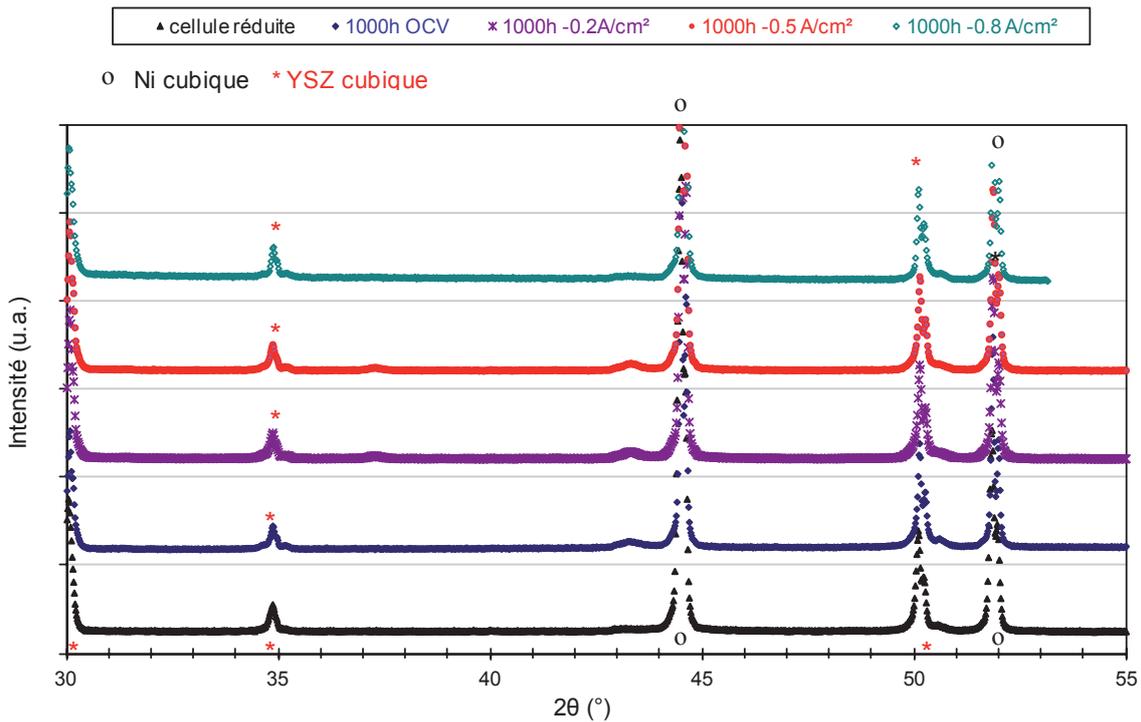


Figure V-50 : Diagrammes obtenus par DRX des différentes cellules ayant fonctionné 1000 heures et de la cellule réduite côté électrode à hydrogène

Il n'y a donc pas de phénomène de ré-oxydation du cermet détecté par DRX après un fonctionnement prolongé de 1000 heures en mode EHT.

Sur les diagrammes de diffraction réalisés du côté de l'électrode à oxygène (Figure V-51), le LSFC ne change pas de structure cristalline. Il n'y a pas de raies supplémentaires, comme par exemple celles liées à la formation de Co_3O_4 observées par Tietz *et al.* [Tietz2013].

Sur certains échantillons apparaissent les raies associées à la couche de cérine (YDC) représentées par (+). En effet, sur ces échantillons la couche de LSFC s'est en partie délaminiée lors du démontage de la cellule (arrachée par les grilles), la couche inférieure en YDC est donc apparente.

Il n'y a pas non plus de nouvelles phases ou d'impuretés cristallines en proportion suffisante pour être détectée par DRX.

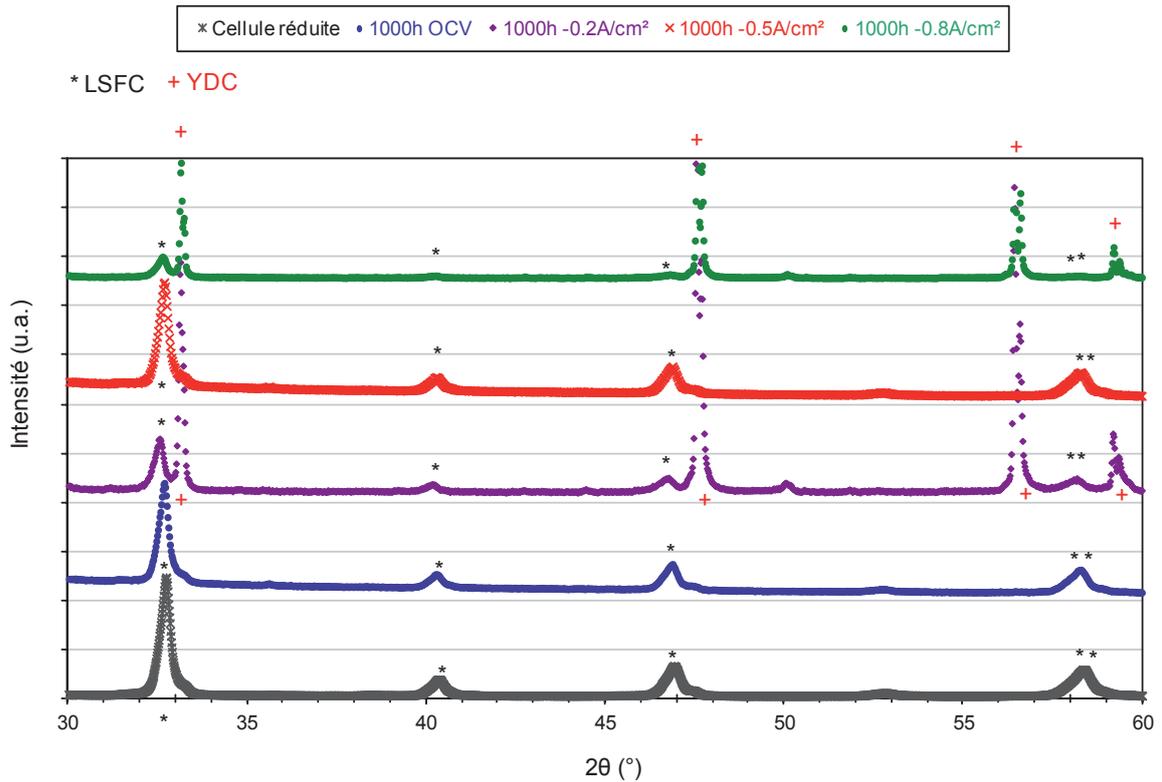


Figure V-51 : Diagrammes obtenus par DRX des différentes cellules ayant fonctionné 1000 heures et de la cellule réduite côté électrode à oxygène

Ainsi, du côté du LSFC comme du côté du cermet, la caractérisation par DRX ne détecte pas de changements microstructuraux et physico-chimiques des cellules après un fonctionnement prolongé.

3.2.3 Caractérisations post-tests par spectroscopie Raman

Les cellules ayant fonctionné 1000 heures ont toutes été analysées par spectroscopie Raman et comparées à la cellule simplement réduite. Pour chaque cellule, les couches étudiées en coupe polie sont : la couche barrière YDC, l'électrolyte 8YSZ, la couche fonctionnelle Ni-8YSZ et la couche support Ni-3YSZ.

A titre de comparaison, les spectres Raman de la zircone cubique et quadratique sont représentés ci-dessous en figure V-52 [Idarraga2011] :

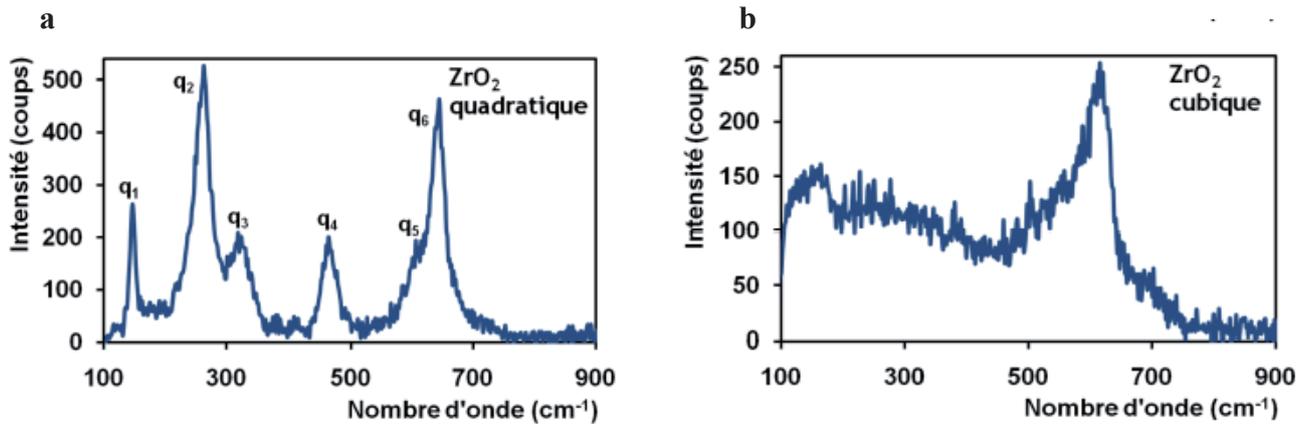


Figure V-52 : Spectres Raman acquis sur des échantillons de référence de a) zirconium quadratique et b) zirconium cubique

Les spectres Raman de la cellule simplement réduite réalisés sur les différentes couches sont présentés en figure V-53.

Les spectres de l'électrolyte 8YSZ et de la couche fonctionnelle Ni- 8YSZ présentent les pics caractéristiques de la zirconium de structure cubique (o). Dans le spectre de l'électrolyte, on observe le pic caractéristique de la cérium cubique (CeO_2) provenant probablement de la couche barrière. Ceci s'explique par la faible épaisseur de l'électrolyte ($5 \mu\text{m}$) rendant difficile l'analyse de l'électrolyte seul.

Dans le cermet support, on retrouve les pics caractéristiques de la zirconium de structure quadratique (*) de 3YSZ.

Les spectres Raman étant identiques quelle que soit la densité de courant de fonctionnement, seuls les spectres obtenus pour la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $i=0 \text{ A/cm}^2$ sont présentés sur la figure V-54.

Pour la cellule ayant fonctionné pendant 1000 heures à $i=0 \text{ A/cm}^2$, l'électrolyte 8YSZ semble rester en phase cubique. Par contre, YSZ de la couche fonctionnelle présente maintenant les deux phases cubique et quadratique, alors qu'initialement YSZ était seulement cubique. YSZ de la couche support reste quadratique après fonctionnement.

Ainsi, après 1000 heures de fonctionnement, quelle que soit la densité de courant choisie, un changement de phase cubique/quadratique de YSZ de la couche fonctionnelle du cermet a été détecté.

La phase quadratique étant moins conductrice que la phase cubique, ce changement de phase peut être néfaste au fonctionnement de la cellule. L'impact de ce changement de structure sur la dégradation des performances de cellule est discuté au chapitre suivant.

Il n'est pas possible de quantifier ce changement de structure par spectroscopie Raman. D'autres analyses par Microscopie Electronique à Transmission MET sont envisagées afin d'évaluer la proportion de 8YSZ ayant changé de phase.

3.3 Caractérisations physico-chimiques et microstructurales post-tests à l'échelle nanométrique par fluorescence X

Pour étudier encore plus finement les cellules post-test, des analyses par fluorescence des rayons X ont été réalisées à l'ESRF. Le faisceau utilisé est de 95x70 nm et les échantillons étudiés sont une cellule neuve et une cellule ayant fonctionné pendant 1000 heures à -0,8 A/cm². Le temps de faisceau étant limité, les autres cellules ayant fonctionné aux autres densités de courant n'ont pas été étudiées.

3.3.1 Caractérisations post-tests de la cellule neuve par fluorescence X

Une première cartographie des éléments présents dans la cellule neuve montre la présence de tous les éléments de la cellule (Ni, Y, Zr, Ce, La, Sr, Co, Fe) mais aussi la présence d'Hafnium (Hf). Hf est présent initialement dans le zirconium et il est assez difficile et coûteux à séparer [Tricot1994].

Ensuite, une cartographie de 19,7x12,7 μm² avec un pas de 100 nm permet de visualiser une partie de la couche fonctionnelle de l'électrode à hydrogène, l'électrolyte (YSZ), la couche barrière (YDC) et une partie de l'électrode à oxygène (figure V-55).

Les interfaces définies par les différents éléments entre les différentes couches ne sont pas nettes: soit parce que les éléments diffusent, soit parce que les plans des interfaces ne sont pas strictement perpendiculaires au plan d'analyses, ce qui induit un shift dont l'importance dépend de l'épaisseur de l'échantillon.

Du nickel est détecté dans l'électrolyte. Ce phénomène est mis en évidence sur les figures V-55 et a déjà été observé par Zhou *et al.* Il est lié à l'étape d'élaboration de la cellule [Zhou2010].

L'interface entre l'électrolyte et la couche barrière YDC présente une zone de superposition des éléments Zr et Ce de l'ordre de 2 μm (Figure V-56).

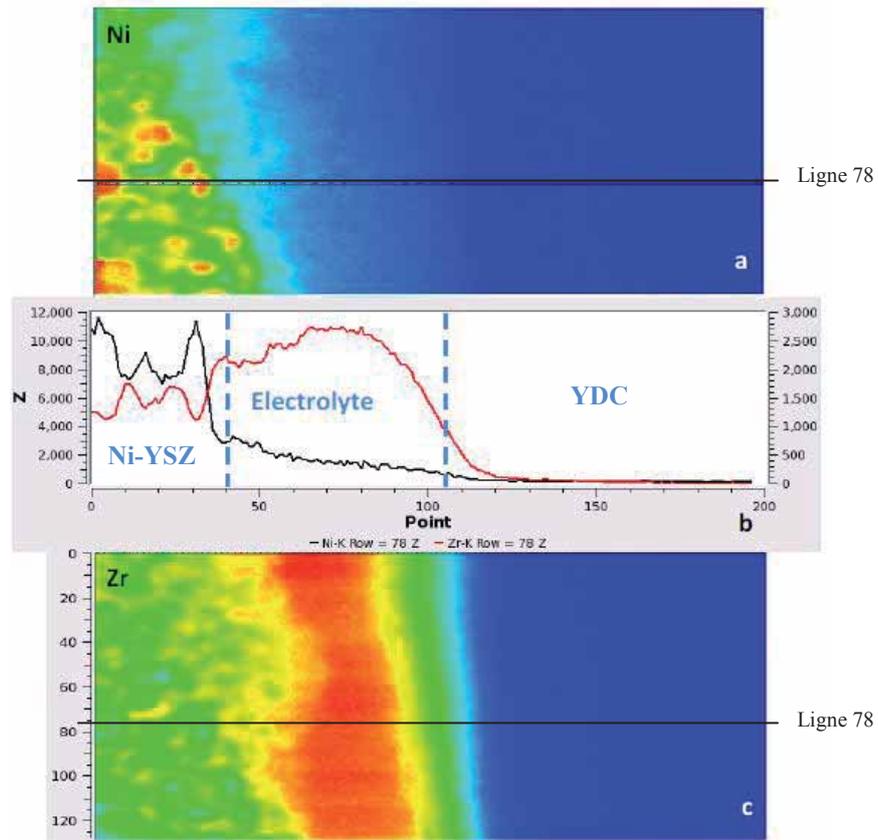


Figure V-55 : a) Répartition de Ni; b) Evolution de Ni (en noir) et Zr (en rouge) le long de la ligne 78 de la cartographie; c) Répartition de Zr dans la cellule neuve

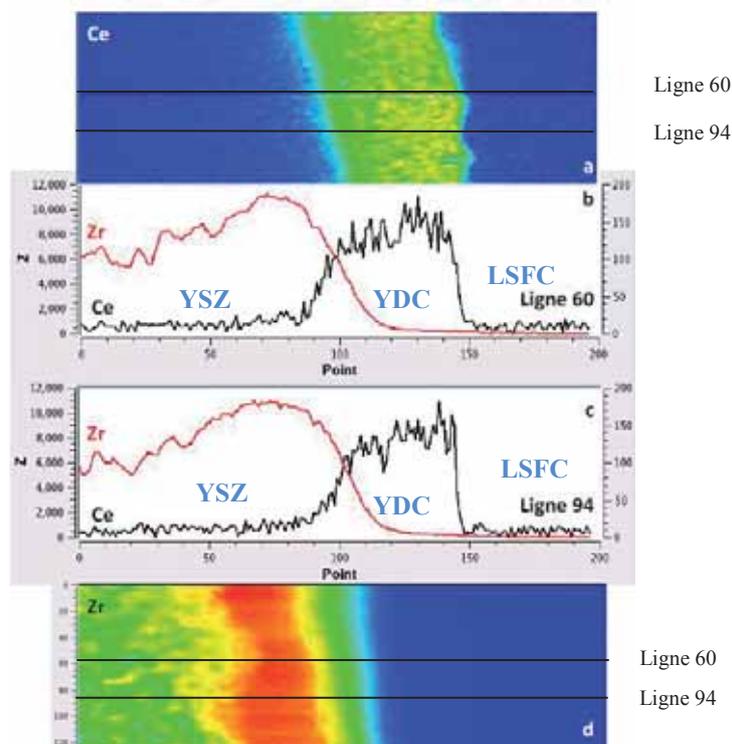


Figure V-56 : a) Répartition de Ce ; b) Evolution de Ce et Zr le long de la ligne 60 et 94 de la cartographie ; c) Répartition de Zr dans l'électrolyte de la cellule neuve

Cette zone de diffusion confirme les analyses MEB-EDS précédemment évoquées. Elle peut s'expliquer par la formation de zirconate de cérium ($Ce_2Zr_2O_7$), qui n'a toutefois pas été détecté en DRX, ou de solution solide de cérium-zircone dopée à l'yttrium (YCZ) [Mitsuyasu1998].

Du côté de l'électrode à oxygène, il n'y a pas de zone où coexistent les éléments Zr et La ou Zr et Sr qui permettrait de supposer de l'interdiffusion ou encore la formation de phases tels que les zirconates $La_2Zr_2O_7$ (LZ) et/ou $SrZrO_3$ (SZ).

L'interface entre la barrière de diffusion et l'électrode à oxygène est complexe du fait du grand nombre d'éléments chimiques mis en jeu : Y, Ce, La, Sr, Co et Fe. Elle semble relativement « nette » (Figure V-57 c) mais présente quelques irrégularités notamment au niveau de la répartition du strontium comme observées sur les figures V-57a et V-57b.

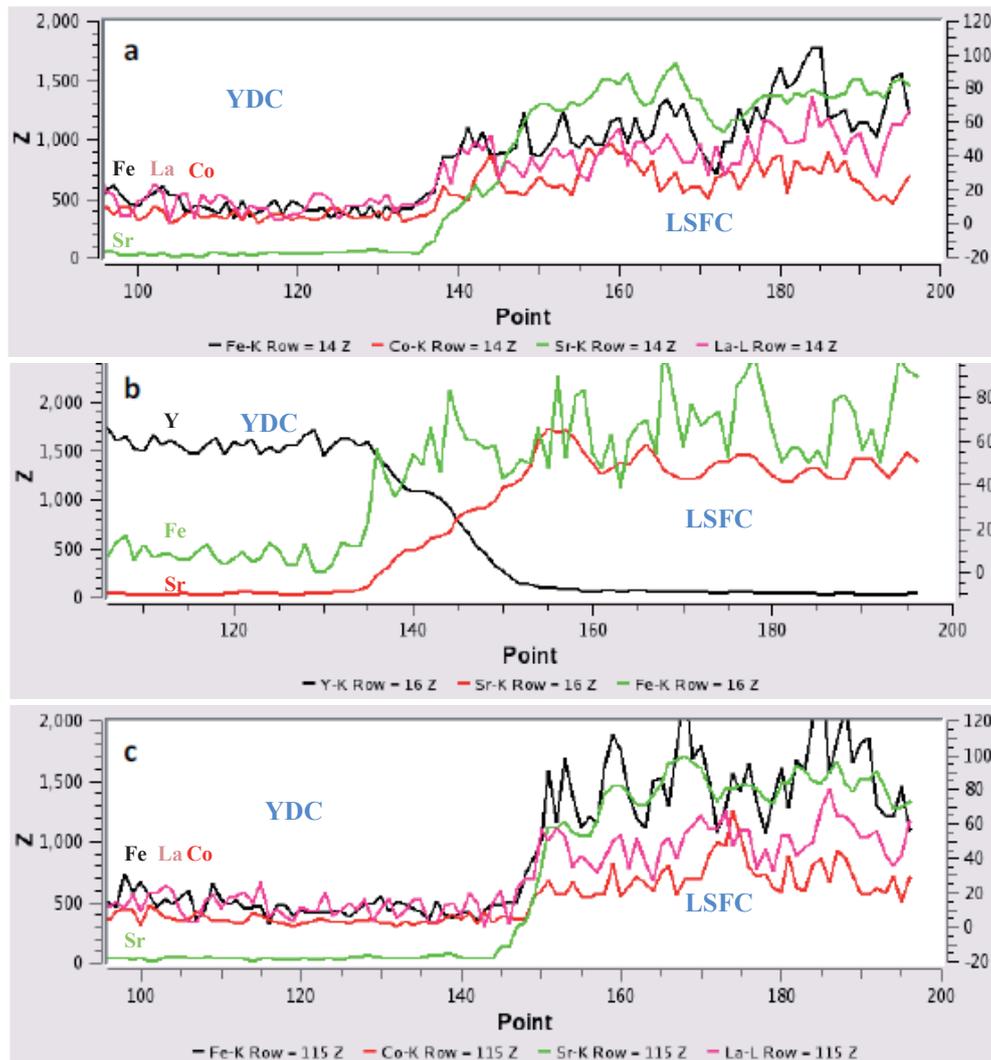


Figure V-57 : a) Répartition de La, Sr, Co, Fe; b) Evolution de Y, Sr et Fe le long de la ligne 16 de la cartographie; c) Répartition de La, Sr, Co et Fe dans l'électrode à oxygène dans le cas de la cellule neuve

Ainsi l'interface électrode à oxygène/couche barrière présente quelques discontinuités initialement, probablement créées lors de la mise en forme de la cellule.

Ainsi les mesures XRF sur la cellule neuve ont révélé :

- que du nickel est présent dans l'électrolyte.
- qu'il y a une possible interaction entre le cérium de la couche barrière (YDC) et la zircone de l'électrolyte (préalablement observée au MEB-EDS).
- enfin, l'interface couche barrière/électrode à oxygène présente des irrégularités de composition avec des zones appauvries d'un des éléments la constituant.

3.3.2 Caractérisations post-tests de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $-0,8$ A/cm² par fluorescence X

Une autre cartographie de $14 \times 4 \mu\text{m}^2$ avec un pas de 100nm est réalisée sur la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $-0,8$ A/cm².

On y retrouve tous les éléments attendus, et comme pour la cellule neuve de l'Hafnium spatialement associé à Zr est détecté. On observe également des pics de platine dans l'électrode à oxygène. Ce platine proviendrait de la grille fine de collectage du courant. Il est détecté dans toute l'électrode à oxygène avec un léger gradient dans les 4 microns proches de l'interface avec la couche barrière (YDC).

On retrouve les mêmes résultats que pour la cellule neuve, à savoir : du nickel est détecté dans l'électrolyte et l'interface entre l'électrolyte et YDC présente une zone de superposition de Zr et Ce présentant toujours une épaisseur de $2 \mu\text{m}$.

Aux vues des courbes d'évolution de Sr et de Ce sur la figure V-58, l'interface couche barrière YDC / électrode à oxygène est « nette » et cela sur toute la largeur de la cartographie.

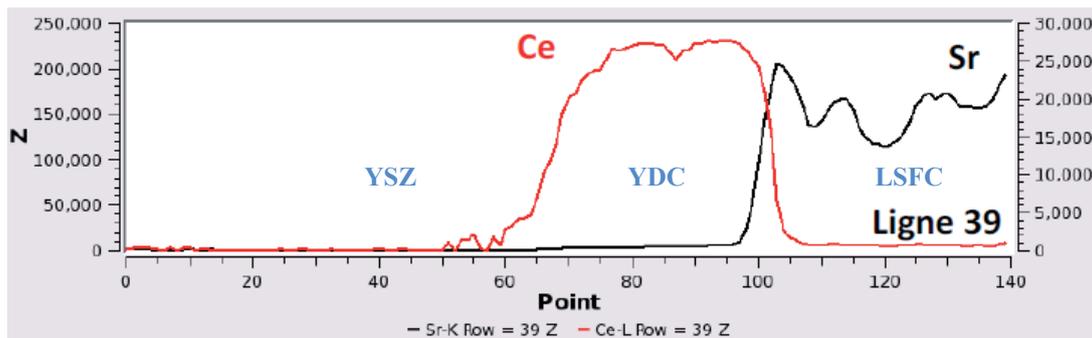


Figure V-58 : Evolution de Ce et Sr le long de la ligne 39 de la cartographie de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $-0,8$ A/cm²

Cependant, certaines singularités apparaissent en fonction des éléments suivis. L'évolution de l'yttrium par exemple (figure V-59) met en évidence une légère diffusion au-delà de la limite de la couche fixée par le cérium sur plusieurs lignes.

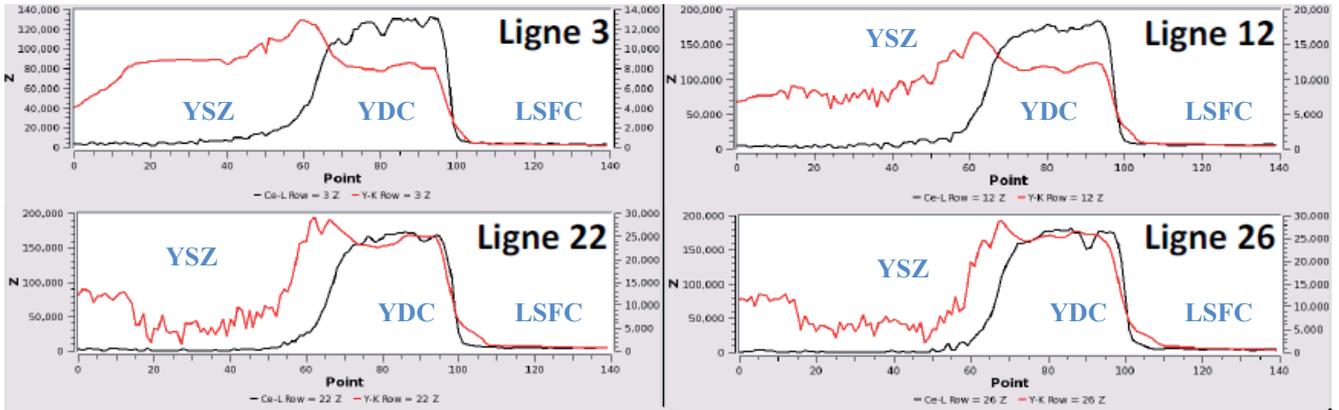


Figure V-59 : Evolution de Ce (noir) et Y (rouge) le long de la ligne 3, 12, 22 et 26 de la cartographie de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $-0,8 \text{ A/cm}^2$

Et en suivant l'évolution des autres éléments on retrouve également des zones appauvries en cobalt, fer et lanthane et enrichie en strontium (figure V-60).

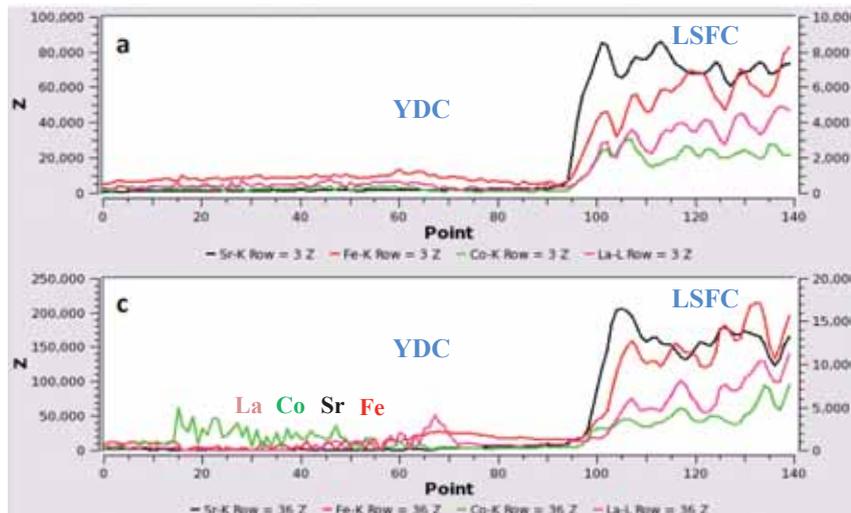


Figure V-60 : Répartition de La, Sr, Co et Fe dans l'électrode à oxygène dans le cas de la cellule ayant fonctionné 1000 heures à $-0,8 \text{ A/cm}^2$

Les résultats obtenus pour le nickel et ceux pour l'interface entre l'électrolyte et la couche barrière sont identiques pour la cellule neuve et la cellule ayant fonctionné 1000 heures. Il apparait donc que les observations faites (figures V-55 et V-56) sont relatives à des

mécanismes se produisant lors de l'élaboration de la cellule. Des comportements similaires sont rapportés dans la littérature [Zhou2010, Mitsuyasu1998, Argirusis2004].

L'interface entre la couche barrière YDC et LSFC semble évoluer en fonction du temps. Ainsi, pour la cellule neuve, l'interface présente des zones pour lesquelles il manque du strontium alors qu'il existe une forte présence d'yttrium. A contrario, pour la cellule ayant travaillé 1000 heures, un enrichissement en strontium est détecté à cette interface alors qu'il y a plutôt un déficit en La, Fe et Co (figure V-60), comme cela peut être mentionné dans la littérature [Simner2006, Izuki2011].

En tout cas, les éléments de l'électrode à oxygène ne diffusent pas à travers la couche barrière pour venir interagir avec les éléments de l'électrolyte.

Enfin, dans le cas de l'électrode à oxygène de la cellule ayant fonctionné 1000 heures, du platine est détecté dans toute son épaisseur.

Une modification chimique du LSFC proche de l'interface avec YDC semble être détectée par cette technique. Cette modification pourrait entraîner une modification des propriétés de l'électrode dans la zone électrochimique active et modifier les performances de la cellule en fonctionnement. Ces résultats seraient à confirmer sur les autres cellules et par des mesures avec des temps d'intégration plus longs.

3.4 Conclusion sur les analyses post-tests

Afin d'évaluer les modifications de composition et microstructurales au sein de la cellule, différentes techniques de caractérisations multi-échelles ont été utilisées : MEB-EDS, diffraction des rayons X, Spectroscopie Raman et fluorescence X. Le lien avec les modifications électrochimiques observées dans ce chapitre ne sont cependant pas évidentes.

- Du côté de l'électrode à oxygène, il n'y a pas de changement de structure détecté. A l'interface avec la couche barrière YDC, la composition du LSFC semble évoluer avec le temps (appauvrissement en La, Co, Fe et enrichissement en Sr). Du platine (Pt) provenant de la grille de collectage se retrouve dans toute l'électrode à oxygène en faible proportion. Cette pollution détectée uniquement à la fluorescence par rayons X a une influence minime sur les performances de cellule. Les zones délaménées entre la couche barrière YDC et l'électrode à oxygène observées localement pourraient expliquer en partie l'augmentation des résistances mais ce phénomène peut aussi être dû au démontage de la cellule.
- La couche barrière YDC reste dans la même structure et joue son rôle de couche barrière de diffusion: aucune nouvelle phase ou impureté ne sont détectées au-delà de cette couche.
- L'électrolyte YSZ : à l'interface entre YSZ et YDC, une zone de diffusion de l'ordre de 2 μm est présente initialement et ne s'élargit pas après fonctionnement. Une fissure

non continue est apparue dans cette zone sur toutes les cellules ayant fonctionné 1000 heures aux différentes densités de courant et même à l'OCV. Cette dégradation devrait impacter la résistance de la cellule de façon importante et brutale. Comme ce n'est pas le cas, la fissure est probablement créée lorsque la cellule est cassée volontairement afin de réaliser les analyses post-tests. La présence quasi systématique de cette fissure prouve cependant la fragilité mécanique de cette zone.

- L'électrode à hydrogène : Du nickel est détecté dans l'électrolyte avant et après fonctionnement. Après 1000 heures de fonctionnement, le cermet Ni-8YSZ ne se ré-oxyde pas. Cependant la phase 8YSZ de la couche fonctionnelle change de structure cristalline : elle passe de la phase cubique à la phase quadratique. Ce changement de phase, partiel ou total, entraîne une diminution de la conductivité ionique de l'électrode fonctionnelle et peut donc avoir un impact sur les performances de la cellule.

Les changements physico-chimiques des cellules après fonctionnement sont détectés à l'échelle nanométrique et doivent être confirmés par des analyses complémentaires, par MET par exemple. Une analyse par MEB n'a pas permis de conclure sur l'évolution des microstructures des électrodes. Une étude des électrodes par nano-tomographie X est actuellement en cours afin d'obtenir les propriétés effectives des électrodes (porosité, taille de grains, longueur de TPB, facteurs de tortuosité etc.) [Laurencin2012].

Chapitre VI

Synthèse et discussion des résultats

Perspectives

1	PERTINENCE DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE ET LIMITES ASSOCIEES.....	179
1.1	CHOIX DE LA CELLULE CSC4	179
1.2	METHODOLOGIE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	179
1.3	ETUDE DE DURABILITE	180
2	PARAMETRES INFLUENTS SUR LA DEGRADATION DE LA CELLULE ET HYPOTHESES DE MECANISMES DE DEGRADATION	180
2.1	INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT.....	180
2.2	DEGRADATION IRREVERSIBLE	181
2.3	DEGRADATION REVERSIBLE	185
3	VERS LE FONCTIONNEMENT D'UN EMPILEMENT DE PUISSANCE.....	186

Dans ce chapitre, les résultats les plus importants de la thèse sont synthétisés et discutés. Dans une première partie, la pertinence de l'approche expérimentale réalisée sur les cellules CSC4 et les limites associées à ce choix sont analysées. La seconde partie résume l'influence des paramètres de fonctionnement tels que le taux de conversion, la densité de courant et l'effet couplé de ces 2 paramètres sur la durabilité de la CSC4. Les processus électrochimiques et/ou physico-chimiques impactés sont identifiés en fréquence et classés en mécanismes de dégradation irréversibles et réversibles. Des hypothèses de mécanismes de dégradation en mode EHT sont également proposées et modélisées pour certains. La dernière partie est une ouverture sur le fonctionnement EHT d'un empilement de puissance (stack).

1 Pertinence de l'approche expérimentale et limites associées

1.1 Choix de la cellule CSC4

Afin d'identifier les mécanismes de dégradation intervenant dans une SOEC en fonctionnement prolongé, le choix de la cellule à étudier s'est porté sur une cellule commerciale à électrode support (CSC4). Celle-ci est composée de matériaux « classiques » déjà utilisés pour le mode SOFC, et présente de très bonnes performances en mode SOEC : en effet, à 800°C, sous 90% vol. d'H₂O-10% vol. H₂ côté cathodique et 100% vol. air du côté anodique, la densité de courant dépasse -1 A/cm² à U=1,3 V, SC=69%. C'est pourquoi, en 2009 lors du démarrage de la thèse, cette cellule a été choisie. Cependant, les surtensions de concentration deviennent prépondérantes dès SC=60%. Le point autotherme (1,29 V à 800°C) se trouve déjà dans le courant limite de diffusion, limitant l'étude de la CSC4 en durabilité uniquement au mode endothermique.

1.2 Méthodologie de caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique de la CSC4 a consisté en une analyse détaillée des réponses obtenues par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique sous différentes conditions opératoires. L'identification des différents processus électrochimiques a été réalisée en modifiant la densité de courant, la composition et les débits d'entrée des gaz côté électrode à hydrogène ainsi que la température.

Globalement, il s'avère que les fréquences des différents mécanismes ayant lieu au sein de la cellule étudiée sont très proches les unes des autres. L'identification en est d'autant plus complexe. Afin de pouvoir étudier la durabilité de ce type de cellule, ses contributions ont été modélisées par un circuit électrique équivalent. Au vu de l'allure des diagrammes et à l'aide de la méthode ADIS, il a été choisi d'utiliser 4 contributions R-CPE. Cette solution, qui peut paraître discutable, a permis de poursuivre l'étude en durabilité et d'identifier les mécanismes impactés par le fonctionnement prolongé en EHT.

1.3 Etude de durabilité

Des études séquentielles par paliers de 200 heures pour différents taux de conversion et différentes densités de courant ont été réalisées. Ces études ont permis d'évaluer la part de dégradation réversible de la cellule. Des essais de 1000 heures ont également été réalisés afin d'une part de vérifier la reproductibilité des essais et d'évaluer la possibilité d'extrapoler les taux de dégradation sur des durées supérieures à 200 heures et d'autre part d'avoir des cellules ayant fonctionné 1000 heures dans des conditions stationnaires pour une expertise post-test.

2 Paramètres influents sur la dégradation de la cellule et hypothèses de mécanismes de dégradation

2.1 Influence des paramètres de fonctionnement

Lorsque le fonctionnement en EHT reste dans le domaine de linéarité, la densité de courant, le taux de conversion et leur effet couplé ne semblent pas avoir d'influence sur la dégradation de la résistance. Celle-ci est constante et est comprise entre 200 et 300 $m\Omega \cdot cm^2 / 1000h$. Cette dégradation est irréversible quelles que soient les conditions de fonctionnement et provient majoritairement de la résistance de polarisation dans le cas de la CSC4.

Aux conditions de fonctionnement plus extrêmes, c'est-à-dire pour un taux de conversion supérieur à 60% (figure V-40), et/ou des débits inférieurs à 8 $NmL/min/cm^2$ (figure V-42), les performances de la cellule baissent, et les dégradations de la résistance et de la tension augmentent. Des mesures supplémentaires à densité de courant $|i|$ supérieures à 0,8 A/cm^2 seraient nécessaires pour confirmer ce comportement. Ces dégradations semblent être réversibles et majoritairement dues à la résistance de polarisation.

En ce qui concerne la résistance série, elle semble quant à elle légèrement augmenter au cours du temps quand le taux de conversion est faible, c'est-à-dire sous forte pression partielle de vapeur d'eau. L'origine de cette dégradation peut provenir d'une dégradation de la couche de contact du cermet dans ces conditions opératoires ou encore d'une baisse de la conductivité ionique de l'électrolyte dans le temps [Weber2009]. Les caractérisations physico-chimiques post-tests (spectroscopie Raman, MEB) n'ont cependant pas permis de mettre en évidence ces changements.

La dégradation de la résistance série semble aussi légèrement augmenter avec la densité de courant. Ce comportement est en accord avec les études de durabilité EHT de Knibbe *et al.* [Knibbe2010]. Ces auteurs expliquent cette dégradation par l'apparition de petites porosités aux joints de grains de l'électrolyte après un fonctionnement à forte densité de courant qui peuvent engendrer des ruptures intergranulaires dans l'électrolyte proche de l'interface électrode O_2 /électrolyte [Knibbe2010]. Dans notre étude, des fissures de l'électrolyte parallèles à l'interface électrolyte/YDC ont bien été observées mais pas uniquement à fort

courant (fissures dans le cas des échantillons ayant fonctionné à $-0,8 \text{ A/cm}^2$ mais également à $-0,2 \text{ A/cm}^2$ pendant 1000 heures). Les porosités dans l'électrolyte n'ont pas été détectées à l'échelle microscopique et aucune modification de la structure cristallographique de l'électrolyte n'a été observée par spectroscopie Raman. Une dégradation des résistances de contact ou un délaminage d'électrode peut expliquer l'augmentation de la résistance série mais aucune modification des couches collectrices n'a été observée dans le cas de l'échantillon ayant fonctionné à $-0,8 \text{ A/cm}^2$ pendant 1000 heures. Des analyses par MET de cet échantillon sont actuellement en cours pour approfondir cette étude.

2.2 Dégradation irréversible

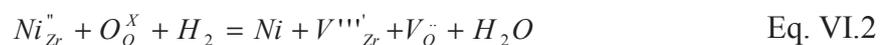
La partie de la dégradation de la résistance de polarisation irréversible et indépendante des conditions de fonctionnement semble correspondre aux phénomènes répondant aux hautes fréquences HF (5-100 Hz). L'identification des mécanismes impliqués dans cette baisse de performances de la partie HF est délicate car beaucoup de phénomènes sont convolués dans cette gamme de fréquence dans le cas de la CSC4.

Un des mécanismes de dégradation irréversible pourrait être lié au changement de phase de la zircone au sein de la couche fonctionnelle du cermet. Cette transition structurale de la phase cubique à la phase quadratique a été détectée par spectroscopie Raman (figure V-54).

Ce changement cristallographique (partiel ou total) est expliqué par Kuzjukevics *et al.* et Kishimoto *et al* [Kuzjukevics1997, Kishimoto2012]. Lors du frittage des poudres NiO et 8YSZ pour la fabrication des cermets, le NiO se solubilise en partie dans 8YSZ à haute température (1350°C). Cette dissolution de NiO dans 8YSZ permet de stabiliser la zircone de la couche fonctionnelle NiO-8YSZ en phase cubique (Eq.VI.1) alors qu'en l'absence de NiO elle a tendance à se déstabiliser dans le temps pour former de la zircone quadratique [Weber2009].



Cependant, lors de la réduction de Ni^{2+} en métal Ni, la limite de solubilité de Ni dans 8YSZ diminue et Ni va alors précipiter majoritairement aux joints de grains [Kuzjukevics1997, Kishimoto2012]. Notons que le mécanisme de précipitation n'est pas encore bien identifié [Coors2009, Shimonosono2012]. En parallèle de l'exsolution de Ni, il y a création de lacunes cationiques dans 8YSZ (Eq. VI.2), accélérant alors la diffusion des cations et par conséquent le changement de phase de cubique à quadratique de 8YSZ [Kishimoto2012, Shimonosono2012].



L'impact de ce changement de phase de la zircone dans la couche fonctionnelle du cermet a été étudié à l'aide du modèle électrochimique local élaboré au CEA Grenoble par E. Lay *et al.* [Lay2012] dans le cas d'un cermet fonctionnel Ni-YSZ en mode EHT.

Ce modèle « local » (c'est-à-dire à l'échelle de la microstructure) décrit la délocalisation de la réaction électrochimique dans le volume de la couche fonctionnelle du cermet Ni-8YSZ. Il permet de déterminer les évolutions de paramètres tels que les pressions partielles, les flux gazeux, les potentiels des phases ionique (YSZ) et électronique (Ni) ainsi que les courants ionique et électronique suivant un axe perpendiculaire à l'interface électrolyte/électrode.

Ce modèle consiste à discrétiser les lois de diffusion (des espèces en phase gazeuse et des charges) dans l'épaisseur de l'électrode et à les coupler à des bilans de conservation des charges et de matière. Ce modèle permet également d'obtenir l'épaisseur effective de l'électrode participant à la réaction électrochimique ainsi que le courant d'échange effectif de l'électrode. Ce modèle est établi dans le cas d'un cermet fonctionnel (le cermet support n'est pas pris en compte pour le moment).

Il nécessite la connaissance des paramètres microstructuraux de l'électrode tels que la porosité, la tortuosité des différentes phases, la longueur de points triples et/ou la surface spécifique, le rayon moyen des particules et des pores. Cette identification est actuellement en cours ; les paramètres microstructuraux résumés dans le tableau VI-1 sont donc issus de la bibliographie.

	Paramètre	Valeur
Couche fonctionnelle Ni-8YSZ	Epaisseur	40 μm
	Porosité	0,5 [Iwai2010]
	Tortuosité de la phase gazeuse	2 [Iwai2010]
	Rayon moyen des pores	1 μm [Laurencin2012]
	Facteur de tortuosité de Ni	7 [Iwai2010]
	Facteur de tortuosité de 8YSZ	10 [Iwai2010]
	Rayon des grains de Ni	1 μm [Wolfgang2007]
	Rayon des grains de 8YSZ	1 μm [Wolfgang2007]
	Constante cinétique de transfert électronique k_0	$1,8 \times 10^{-10}$ mol/(s.m)
	Longueur de points triples	1×10^{12} m ⁻² [Wilson2009]
	Coefficient de symétrie du transfert α	0,5 [Bard1983]

Tableau VI-1 : Paramètres microstructuraux initiaux d'un cermet standard

L'étude a été réalisée dans le cas d'un cermet fonctionnel standard de composition 50 : 50 vol.% de Ni : 8YSZ et d'épaisseur 40 μm pour voir l'effet de la délocalisation de la zone de réaction dans l'épaisseur du cermet.

Les conditions gaz d'entrée choisies sont 10% vol. H_2 + 90% vol. H_2O à 800°C.

Les conductivités à 800°C sont les suivantes :

- pour la phase Ni, la conductivité électronique est fixée à 800 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [Simwonis2000]
- pour la phase 8YSZ, la conductivité ionique est fixée à 0,023 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [Aguiar2004]

Pour étudier l'effet du changement cristallographique partiel ou total de la phase ionique sur les performances du cermet, les surtensions en fonction de la densité de courant sont représentées sur la figure VI-1 pour différentes conductivités d'YSZ. Lors du changement de phase de cubique à quadratique, la conductivité de 8YSZ est comprise entre celle de 8YSZ et celle de la phase quadratique (type 3YSZ), soit $\sigma_{8\text{YSZ}}$ divisée par deux ou par trois [Kishimoto2012]. Les deux valeurs ont donc été utilisées pour cette modélisation.

D'après cette étude de sensibilité, le changement cristallographique de la phase ionique du cermet de cubique à quadratique entraîne une augmentation de surtension d'électrode non négligeable : elle augmente de 60% si la conductivité est divisée par 3. Pour quantifier l'effet de l'augmentation de cette surtension sur la perte de performance de la cellule complète, les données de sortie de ce modèle devront être introduites dans le modèle de cellule complète [Laurencin2011] qui prend en compte la réponse électrochimique des 2 électrodes.

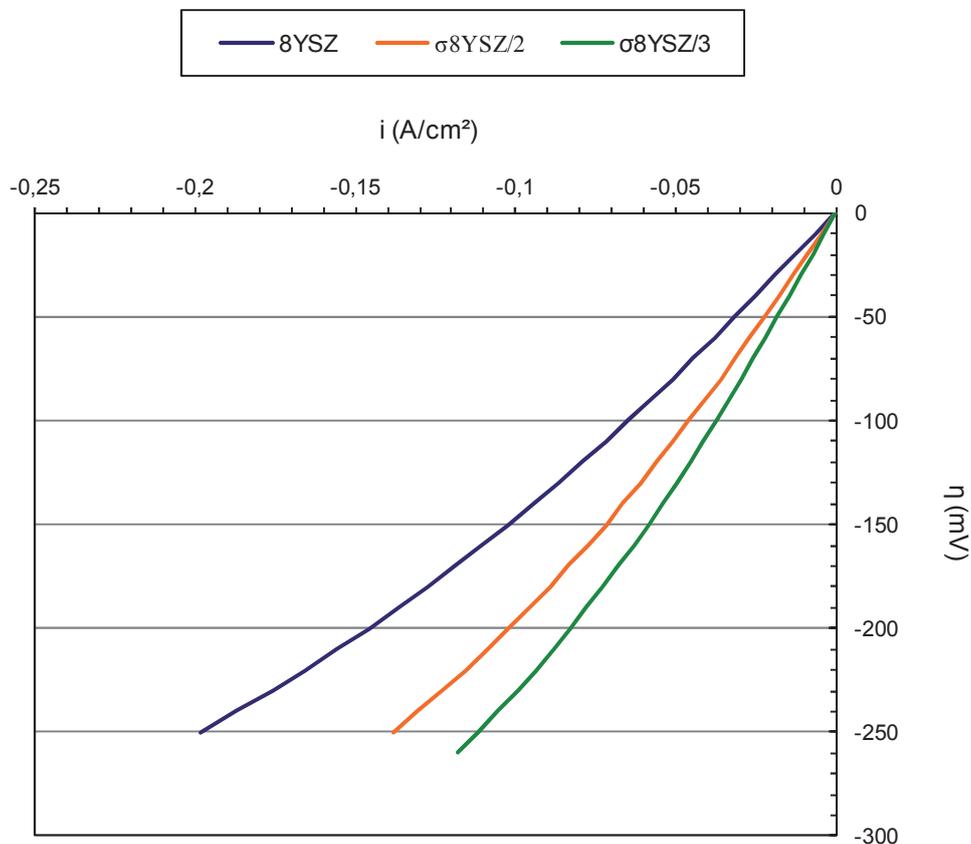


Figure VI-1 : Effet de la conductivité de la phase ionique 8YSZ sur la courbe de surtension du cermet

Dans le modèle, la couche fonctionnelle est discrétisée en n pas. Une des inconnues du modèle, « les termes sources » correspond au courant électronique produit à chaque pas. On l'obtient par l'équation de Butler-Volmer en ne considérant qu'une étape de transfert de charge pour décrire la réaction électrochimique. Ces termes sources sont représentés sur la figure VI-2 pour les différentes conductivités de la phase ionique ; ils sont calculés pour une surtension de 0,1 V à différentes distances de l'interface électrolyte/électrode.

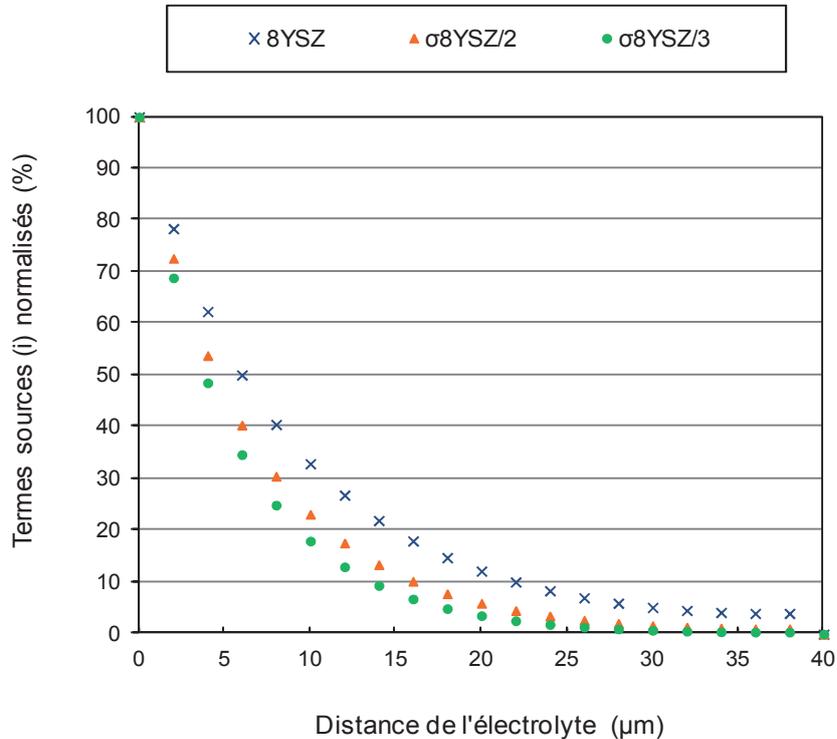


Figure VI-2 : Effet de la conductivité de la phase ionique sur les termes sources pour une surtension de 0,1V.

Notons tout d'abord que la délocalisation des réactions dans le cermet se fait essentiellement (à 90%) sur les 20 μm proches de l'interface électrolyte/électrode. Ceci a d'ailleurs été montré par de nombreux auteurs, en particulier S. Primdahl *et al.* et J.W. Kim *et al.* [Primdahl1997; Kim1999].

Ensuite, après le changement cristallographique de la phase ionique du cermet, on constate que l'électrode devient moins efficace : la conductivité ionique est réduite et la zone de réaction s'étend sur une épaisseur encore plus limitée (15 μm soit -25% par rapport à l'état initial). Ce résultat pourrait ainsi expliquer en partie l'augmentation de la résistance de polarisation au cours du temps.

Un autre mécanisme irréversible pouvant expliquer la baisse de performances de la cellule en mode EHT est la modification microstructurale de l'électrode H_2 en fonctionnement prolongé. Des études de durabilité en mode SOFC [Simwonis2000; Holzer2011] montrent que ce phénomène est observé à haute température et/ou aux fortes pressions partielles de vapeur d'eau. Ces changements morphologiques du cermet, c'est-à-dire le grossissement et

l'isolation des particules de nickel, impactent l'activité du cermet et entraînent une perte de la continuité électrique de l'électrode. En mode EHT, la teneur en vapeur d'eau peut être très élevée (comme par exemple en entrée de cellule et/ou en fonctionnement à SC faible) et des changements morphologiques du cermet pourraient se produire. Dans nos conditions opératoires, c'est-à-dire sous 90 % vol. H₂O + 10 % vol. H₂ en entrée de cellule, ces changements microstructuraux n'ont pas été détectés par MEB 2D même après un fonctionnement à faible SC, c'est-à-dire sous forte pression partielle de vapeur d'eau. Des caractérisations complémentaires par nanotomographie de rayons X associées à une analyse numérique des reconstructions 3D du cermet fonctionnel et support devraient permettre de diagnostiquer finement les changements morphologiques de la cathode après un fonctionnement prolongé. Les protocoles de caractérisation et d'analyse ont été mis en place au laboratoire par J. Laurencin *et al.* [Laurencin2012] et les électrodes avant et après fonctionnement sont en cours d'expertise afin d'évaluer les changements de propriétés effectives du cermet telles que la porosité, les facteurs de tortuosité, les tailles de grains, les surfaces actives de chaque phase, les zones de contact triple etc. après un fonctionnement de 1000 heures.

La dégradation irréversible de la résistance de cellule peut aussi provenir de la dégradation de l'électrode à oxygène LSFC.

Sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique d'oxygène, la diffusion des cations est accélérée [Martin2003]. Un appauvrissement ou un enrichissement en cations voire une décomposition du LSFC pendant un fonctionnement prolongé aux interfaces LSFC/électrolyte et LSFC/O₂ pourrait entraîner une baisse de conductivité de l'électrode et donc expliquer une baisse de performances de la cellule. Cette modification de composition de LSFC a été étudiée dans la littérature [Schlehuber2010, Wang2011, Endler-Schuck2011]. Dans notre cas, aucune décomposition du matériau LSFC n'a été détectée mais l'étude par nano-fluorescence X a mis en évidence dans le cas de l'échantillon ayant fonctionné à -0,8 A/cm² pendant 1000 heures un changement de composition à l'interface YDC/LSFC en comparaison avec l'échantillon brut de fabrication. Des analyses complémentaires par XANES pour identifier et quantifier l'état de valence des ions Fe et Co dans l'électrode ainsi que par profilométrie SIMS pour analyser la distribution des éléments au voisinage de l'interface LSFC/YDC sont maintenant envisagées.

2.3 Dégradation réversible

Le fait de fonctionner dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire à fort taux de conversion (> 60%) ou à débit de vapeur d'eau entrant faible (< 8 Nm³/min/cm²) ou encore à forte densité de courant ($\geq 0,8$ A/cm²) accentue la dégradation de la tension (et de la résistance) mais celle-ci est réversible. Les processus de dégradation réversibles semblent être liés aux mécanismes répondant à basse fréquence BF (0,01-0,5 Hz). D'après le chapitre IV, ils sont liés à un problème de conversion et peuvent également provenir d'une limitation des processus

électrochimiques liés au cermet comme par exemple des problèmes d'adsorption d' H_2O ou de désorption d' H_2 . Ces phénomènes, par nature réversibles, ne peuvent pas être identifiés par les analyses post-test réalisées.

Le couplage de la densité de courant et du taux de conversion dans les conditions de l'étude n'accroît pas davantage la baisse de performances liée aux mécanismes répondants aux basses fréquences par rapport à l'étude à densité de courant constante et à celle à taux de conversion constante. Des taux de conversion et des densités de courant beaucoup plus élevées ainsi que d'autres températures de fonctionnement devront être testés pour mieux appréhender la dégradation d'une cellule d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température.

3 Vers le fonctionnement d'un empilement de puissance

Les études à l'échelle de la monocellule correspondent à des études analytiques permettant de mieux comprendre les mécanismes régissant les performances et la durabilité des cellules SOEC comme c'est le cas également pour les SOFC. Pour les applications industrielles de production d'hydrogène par EHT, des électrolyseurs intégrant des empilements (ou stacks) de puissance doivent être conçus et opérés. Le CEA a développé des architectures d'empilement dans ce but. Elles intègrent les cellules CSC4 de la présente étude. Les détails des architectures sont donnés dans l'article de Petitjean *et al.* [Petitjean2011].

Les caractéristiques i-V d'une monocellule de la présente étude sont présentées à la figure VI-3 et comparées à celles mesurées dans le cas du SRU (Single Repeat Unit) et de l'empilement intégrant 5 cellules CSC4.

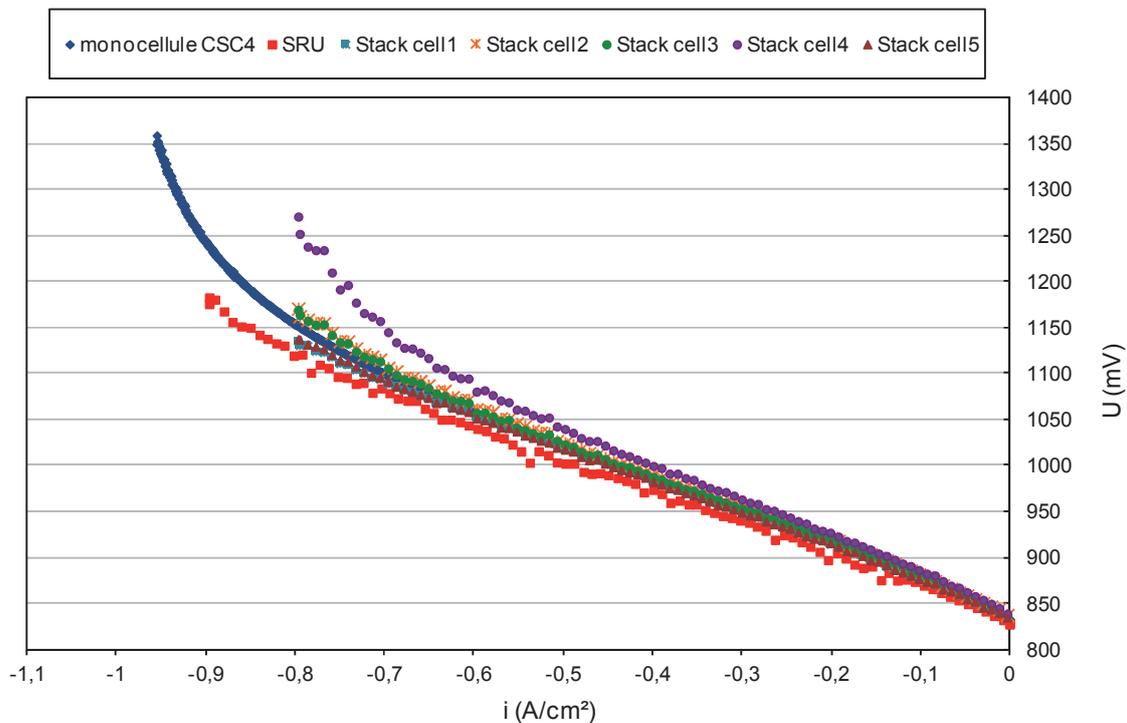


Figure VI-3 Caractéristiques i-V de la monocellule, du SRU et des 5 cellules de l'empilement stack, à 800 °C sous 90 % vol. H_2O + 10 % vol. H_2 côté cathodique, 100 % vol. air côté anodique, SC=55% à $-0,8 \text{ A/cm}^2$ [Petitjean2011]

A 800 °C sous 90% vol. H₂O + 10 % vol. H₂, l'ASR des différentes cellules du stack est de l'ordre de 0,33-0,35 Ω.cm² à -0,5 A/cm². Ces performances sont très proches de celles obtenues sur les monocellules et le SRU où dans les mêmes conditions d'alimentation en gaz, les ASRs à -0,5 A/cm² sont respectivement de 0,36 Ω.cm² et 0,30 Ω.cm². On retrouve que les performances électrochimiques initiales de la monocellule, du SRU et des cellules du stack sont proches, validant le design de l'empilement et l'intégration des cellules CSC4 de grande taille (120x120 mm, surface active 100 cm²).

Le suivi temporel de la tension de la monocellule, du SRU et du stack est représenté figure VI-4 à 800°C sous 90 vol.% de vapeur et 10 vol.% H₂, à $i=-0,5$ A/cm². Notons que seules les cellules 2 à 4 du stack sont présentées ici, les cellules placées aux extrémités de l'empilement présentant un taux de dégradation plus élevé pour des raisons d'effet de bord.

Le taux de conversion à -0.5 A/cm² est légèrement différent suivant les études réalisées. A $i=-0,5$ A/cm², pour la monocellule il vaut SC=34% alors que pour le SRU et le stack il vaut SC=25%.

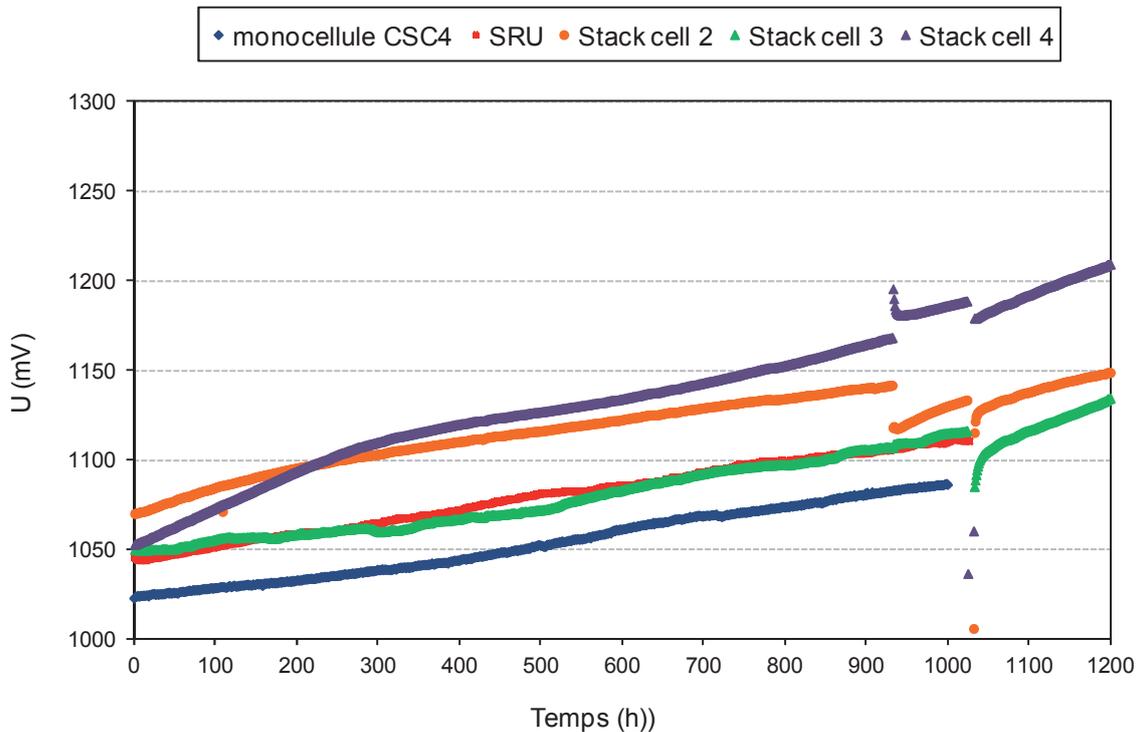


Figure VI-4 : Suivi temporel de la tension d'une monocellule, d'un SRU et des 3 cellules centrales du stack en fonctionnement EHT à 800°C, sous 90 vol.% H₂O + 10 vol.% H₂, 100 % vol. air côté anodique à $i=-0,5$ A/cm², SC=25% pour le SRU et le stack, SC=34% pour la monocellule

En terme de dégradation, dans ces conditions de fonctionnement, la tension de la monocellule se dégrade entre 6,2 et 9,4 % /1000h d'après la présente étude (courbe correspondant au taux de 6.2%/1000h représentée sur la figure VI-4). Les tensions des cellules centrales du stack se dégradent entre 7 et 13% /1000h. En fonctionnement en stack, la dégradation est plus importante qu'en monocellule du fait de la présence des interconnecteurs, non revêtus dans

cette étude (pollution potentielle du LSCF par le chrome (Cf II.2.5. Influence d'un fonctionnement stack et SRU sur la durabilité de la CSC4). En configuration SRU, les interconnecteurs sont par contre revêtus et le taux de dégradation de la tension mesuré est très proche de celui de la monocellule seule : il est en effet de l'ordre de 6% /1000h, soit du même ordre de grandeur que la monocellule présentant le plus faible taux de dégradation et représentée sur la figure VI-4. Ce résultat indique que la dégradation en environnement stack, si ses interconnecteurs sont revêtus et donc s'il est protégé contre les phénomènes d'oxydation et d'évaporation du chrome, est majoritairement due à la dégradation de la cellule.

Les taux de dégradation observés en mode EHT sur la CSC4 restent élevés et sont encore supérieurs aux objectifs fixés de 1% /1000h. Il semble donc que la CSC4 ne permette pas d'atteindre les cibles de durée de vie visées. Des travaux sont en cours pour trouver des cellules alternatives plus performantes (absence de courant limite notamment) et plus durables. Ainsi, des cellules dites optimisées ont permis d'atteindre des taux de dégradation inférieurs à 3% /1000h pour des densités de courant allant jusqu'à $-0,8 \text{ A/cm}^2$, ce qui rapproche ces résultats des cibles de performance et de durabilité visées pour l'application [Chatroux2012].

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier la réponse électrochimique d'une monocellule en fonctionnement prolongé en mode électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT).

Ces travaux ont été menés sur des monocellules à électrode support commerciales (CSC4) composées des matériaux classiques de la SOFC : LSFC/YDC/YSZ/Ni-YSZ support.

Pour ce faire, l'étude s'est déclinée suivant deux axes : d'une part l'étude initiale de la cellule CSC4 permettant d'identifier les différents mécanismes électrochimiques régissant le comportement de la cellule. Et d'autre part l'étude en durabilité de cette même cellule, en fonction des paramètres de fonctionnement, et en particulier du taux de conversion de la vapeur d'eau, de la densité de courant, et de leur effet couplé. Enfin, cette étude est également complétée par des caractérisations post-test.

La première partie du travail a permis d'identifier les contributions électrochimiques caractéristiques de la CSC4. En modifiant la température, la densité de courant et les compositions des gaz, les plages de fréquences caractéristiques des mécanismes spécifiques à la CSC4 ont pu être identifiées (phénomène de conversion, diffusion, activation). Comme les réponses des différentes contributions sont fortement convoluées, il a été décidé d'utiliser un circuit électrique équivalent pour la suite des analyses, celui-ci étant constitué de quatre contributions. Ainsi à chaque domaine de fréquences ont été attribués des mécanismes caractéristiques de la cellule CSC4. L'évolution de ces mêmes domaines de fréquences est ensuite étudiée en durabilité.

La deuxième partie du travail, centrée sur l'étude de durabilité, est composée de deux types d'essais: d'une part elle comporte tous les essais séquentiels de 200 heures qui ont permis d'analyser l'influence sur la durabilité de la CSC4 du taux de conversion de la vapeur d'eau d'une part, de la densité de courant d'autre part, et enfin l'effet couplé de ces deux paramètres. D'autre part elle comporte toute l'expertise post test des cellules ayant fonctionné 1000 heures en conditions stationnaires.

Grâce aux différentes mesures réalisées lors des essais séquentiels et du circuit électrique équivalent, on a pu observer que proche du domaine linéaire la densité de courant, le taux de

conversion et les débits de gaz n'ont quasiment pas d'influence sur la dégradation de la résistance de la cellule. Elle reste constante et proche de 200 à 300 mΩ.cm²/1000h. Cette dégradation irréversible serait principalement reliée aux mécanismes de hautes fréquences entre 5 et 100 Hz, identifiés précédemment comme des phénomènes d'activation mais aussi de diffusion. Lorsque le taux de conversion devient élevé (SC>60%), soit parce que les débits de gaz deviennent insuffisants et/ou parce que la densité de courant est élevée, les mécanismes de basses fréquences (0,01 à 0,5 Hz) s'ajoutent à cette dégradation. Cette dégradation semble réversible mais augmente la dégradation de la résistance. Ces mécanismes sont liés à des problèmes de conversion et aussi à des phénomènes d'activation attribués au cermet. De manière générale, la dégradation de la résistance de la cellule est majoritairement due à la dégradation de la résistance de polarisation. La dégradation de la tension étant globalement liée à la dégradation de la résistance, elle suit son comportement.

Les expertises post-test observées au MEB-EDS indiquent la présence quasi-systématique d'une fissure dans l'électrolyte proche de l'interface avec la couche barrière YDC. Cette fissure probablement issue de la préparation de la cellule pour les observations post-test, mais témoignant toutefois de la présence d'une zone plus faible mécaniquement à cet endroit, est située dans la zone « fragilisée » où de légers changements de composition ont été observés par fluorescence X. La DRX n'a pas mis en évidence l'apparition de nouvelles phases, ni la ré-oxydation du cermet. Par contre par spectroscopie Raman il a été observé que la phase YSZ de la couche fonctionnelle du cermet change de structure cristalline : elle passe de la phase cubique à quadratique. Il n'y a pas eu d'autres changements observés. Ces modifications structurales et de composition doivent permettre d'expliquer en partie la part irréversible de la dégradation des performances électrochimiques. Par contre, la part réversible de la dégradation n'est pas observable avec les analyses post-test, et est sans doute due à des mécanismes de type adsorption, désorption, etc...

Des hypothèses de mécanismes de dégradation, comme le changement de phase de la couche fonctionnelle ou par exemple la coalescence des grains de Ni pourraient expliquer la dégradation de la résistance. Des caractérisations complémentaires par nanotomographie de rayons X associées à une analyse numérique des reconstructions 3D du cermet devraient permettre de diagnostiquer finement les changements morphologiques de la cathode après un fonctionnement prolongé.

Du côté de l'électrode à oxygène, un changement de composition pourrait expliquer en partie cette dégradation. Des analyses complémentaires par XANES pour identifier et quantifier l'état de valence des ions Fe et Co dans l'électrode ainsi que par profilométrie SIMS pour analyser la distribution des éléments au voisinage de l'interface LSFC/YDC sont maintenant envisagées.

Le changement d'échelle de la monocellule à un empilement implique encore des dégradations supplémentaires liées à la présence des interconnecteurs en particulier, qu'il conviendra d'étudier et de prendre en compte afin d'atteindre des taux de dégradation de l'ordre de 1%/1000h conformes à la cible.

Références bibliographiques

[Adijanto2011] L. Adijanto, R. Kungas, F. Bidrawn, R.J. Gorte, J.M.Vohs. *Stability and performance of infiltrated $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_xFe_{1-x}O_3$ electrodes with and without $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ interlayers*. J. Power Sources 196, 5797-5802 (2011)

[Adler2002] S.B. Adler. *Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes*. J. Electrochem. Soc. 149, E166-E172 (2002)

[Aguiar2004] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon. *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance*. J. Power Sources 138, 120 (2004)

[Alleau2004] T. Alleau, *Mémento de l'hydrogène, AFH₂*, Fiche5.2.6 (2004).

[Ardigo2011] M.R. Ardigo, A. Perron, L. Combemale, O. Heintz, G. Caboche, S. Chevalier. *Interface reactivity study between $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF) cathode material and metallic interconnect for fuel cell*. J. Power Sources 196, 2037-2045 (2011)

[Argirusis2004] C. Argirusis, M.A. Taylor, M. Kilo, G. Borchardt, F. Jomard, B. Lesagec, O. Kaïtasovd. *SIMS study of transition metal transport in single crystalline yttria stabilised zirconia*, Phys. Chem. 6, 3650-3653 (2004)

[Atkins2002] P.W. Atkins, *Physical Chemistry 5th vol.*, p. 331, Oxford University Press, Oxford (2002)

[Aruna1998] S.T. Aruna, M. Muthuraman, K.C. Patil. *Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics 111, 45-51 (1998)

[Bard1983] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochimie, principes, méthodes et applications*, Masson, Paris (1983)

[Barfod2007] R. Barfod, M. Mogensen, T. Klemenso, A. Hagen, Y-L. Liu, P. V. Hendriksen. *Detailed characterization of anode-supported SOFCs by impedance spectroscopy*. J. Electrochem. Soc. 154(4), B371-B378 (2007)

- [Bernuy-Lopez2011]** C. Bernuy-Lopez, R. Knibbe, Z. He, X. Mao, A. Hauch, K. Nielsen. *Electrochemical characterisation of solid oxide cell electrodes for hydrogen production*. J. Power Sources 196, 4396-4403 (2011)
- [Bessler2007]** W.G. Bessler, S. Gewies, M. Vogler. *A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells*. Electrochimica Acta 53 (4), 1782-1800 (2007)
- [Blum2012]** L. Blum, B. Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, J. Rimmel, R. Steinberger-Wilckens. *Recent results in Jülich SOFC technology development*. 16th European Fuel Cell Forum, Lucerne 03, A04 (2012)
- [Brightman2011]** E. Brightman, D.G. Ivey, D.J.L. Brett, N.P. Brandon. *The effect of current density on H₂S-poisoning of nickel-based solid oxide fuel cell anodes*. J. Power Sources 196, 7182-7187 (2011)
- [Brisse 2008]** A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid. *High temperature water electrolysis in solid oxide cells*. Int. J. Hydrogen Energy 33 (20), 5375-5382 (2008)
- [Chatroux2012]** A. Chatroux, K. Couturier, M. Petitjean, M. Reytier, G. Gousseau, J. Mougin, F. Lefebvre-Joud. *Enhanced performance and durability of a high temperature steam electrolysis stack*. 16th European Fuel Cell Forum, Lucerne, 09, A1103 (2012)
- [Chauveau2009]** F. Chauveau. *Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température*. Thèse, Université Bordeaux I (2009)
- [Chauveau2010]** F. Chauveau, J. Mougin, J.M. Bassat, F. Mauvy, J.C. Grenier. *A new anode material for solid oxide electrolyser: The neodymium nickelate Nd₂NiO_{4+δ}*. J. Power Sources 195, 744–749 (2010)
- [Chen2011]** K. Chen, S. P. Jiang. *Failure mechanism of (La,Sr)MnO₃ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells*. Int. J. Hydrogen Energy 36, 10541-10549 (2011)
- [Chen2011a]** G. Chen, G. Guan, Y. Kasai, A. Abudula. *Nickel volatilization phenomenon on the Ni-CGO anode in a cathode-supported SOFC operated at low concentrations of H₂*. Int. J. Hydrogen Energy 37(1), 477-483 (2011)
- [Chen 2012]** K. Chen, N. Ai, S.P. Jiang. *Enhanced electrochemical performance and stability of (La,Sr)MnO₃-(Gd,Ce)O₂ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells by palladium infiltration*. Int. J. Hydrogen Energy 37, 1301-1310 (2012)

- [**Cimenti2007**] M. Cimenti, A. C. Co, V.I. Birss, J.M. Hill. *Distortions in electrochemical impedance spectroscopy measurements using 3-electrode methods in SOFC. I-Effect of cell geometry*. *Fuels cells* 07 (5), 364-376 (2007)
- [**Coors2009**] W.G. Coors, J.R. O'Brien, J.T. White. *Conductivity degradation of NiO-containing 8YSZ and 10YSZ electrolyte during reduction*. *Solid State Ionics* 180, 246 (2009)
- [**Copeland1968**] D.W. Copeland, R.A. Swalin. *Studies on the defect structure of strontium oxide*. *J. Phys. Chem. Solids* 29, 313 (1968)
- [**Costamagna1998**] P. Costamagna. *Modeling of Solid Oxide Heat Exchanger Integrated Stacks and Simulation at High Fuel Utilization*. *J. Electrochem. Soc.* 145, 11 (1998)
- [**Darowicki1998**] K. Darowicki. *Differential analysis of impedance data*. *Electrochemical Acta* 43, 2281-2285 (1998)
- [**Diethelm2012**] S. Diethelm, J.Van Herle, D. Montinaro, O. Bucheli. *Electrolysis and co-electrolysis performance of a SOEC short stack*. 16th European Fuel Cell Forum, Lucerne, 09, A1104 (2012)
- [**Ding2012**] H. Ding, A. V. Virkar, F. Liu. *Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia*. *Solid State Ionics* 215 (2012)
- [**Doenitz1988**] W. Doenitz, G. Dietrich, E. Erdle, R. Streicher. *Electrochemical high temperature technology for hydrogen production or direct electricity generation*. *Int. J. Hydrogen Energy* 13, 283–287 (1988)
- [**Ebbesen2010**] S.D. Ebbesen, C. Graves, A. Hauch, S. H. Jensen, M. Mogensen. *Poisoning of solid oxide electrolysis cells by impurities*. *J. Electrochem. Soc.* 157 (10), B1419-B1429 (2010)
- [**Ebbesen2011**] S.D. Ebbesen, J. Høgh, K.A. Nielsen, J. U. Nielsen, M. Mogensen. *Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis*. *Int. J. Hydrogen Energy* (2011)
- [**Eguchi1996**] K. Eguchi, T. Hatagishi, H. Arai. *Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia or ceria-based electrolyte*. *Solid State Ionics* 86-88, 1245-1249 (1996)
- [**EIA2008**] Energy Information Administration (EIA), 2008.

- [Elder2009] R. Elder, R. Allen. *Nuclear heat for hydrogen production: Coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant*. Progress in Nuclear Energy 51, 500-525 (2009)
- [Ender-Schuck2011] C. Ender-Schuck, A. Leonide, A. Weber, S. Uhlenbruck, F. Tietz, E. Ivers-Tiffée. *Performance analysis of mixed ionic-electronic conducting cathodes in anode supported cells*. J. Power Sources 196, 7257-7262 (2011)
- [Ettler2010] Ettler M, Timmermann H, Malzbender J, Weber A, Menzler NH. *Durability of Ni anodes during reoxidation cycles*. J. Power Sources 195, 5452-5467 (2010)
- [Ewan2005] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen. *A figure of merit assessment of the routes to hydrogen*. Int. J. Hydrogen Energy 30, 809-819 (2005)
- [Faes2009] A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser, D. Dubois, A. Brisse, S. Modena, J. Van Herle. *Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell*. J. Power Sources 193, 55-64 (2009)
- [Faes2011] A. Faes, J-M. Fuerbringer, D. Mohamedi, A. Hessler-Wyser, G. Caboche, J. Van Herle. *Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode supported solid oxide fuel cell. Part I: Microstructure optimization*. J. Power Sources 196, 7058-7069 (2011)
- [Gazzarri2007] J.I. Gazzarri, O. Kesler. *Non-destructive delamination detection in solid oxide fuel cells*. J. Power Sources 167, 430-441 (2007)
- [Gazzarri2007a] J.I. Gazzarri, O. Kesler. *Electrochemical AC impedance model of a solid oxide fuel cell and its application to diagnosis of multiple degradation modes*. J. Power Sources 167, 100-110 (2007)
- [Gemmen2008] R. S. Gemmen, M. C. Williams, K. Gerdes. *Degradation measurement and analysis for cells and stacks*. J. of Power Sources 184, 251-259 (2008)
- [Girona2009] K. Girona. *Modélisation et validation expérimentale du comportement électrochimique d'une pile à combustible SOFC en reformage interne de biocombustibles*. Thèse CEA, Grenoble (2009)
- [Graves2011] C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen. *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: performance and durability*. Solid State Ionics, 192, 398-403 (2011)

- [Grosjean2006] A. Grosjean, O. Sanseau, V. Radmilovic, A Thorel. *Reactivity and diffusion between $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ and ZrO_2 at interfaces in SOFC cores by TEM analyses on FIB samples*. Solid State Ionics 177, 1977-1980 (2006)
- [Guan2004] J. Guan, N. Minh, B. Ramamurthi, J. Ruud, J-K. Hong, P. Riley, D. Weng. *High Performance Flexible Reversible Solid Oxide Fuel Cell* (2004-2006)
- [Gubner1997] A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner. *Investigations into the degradation of the cermet anode of a solid oxide fuel cell*. Electrochemical proceedings 97, 18 (1997)
- [Guichardot2004] D. Guichardot. *L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie*, Clefs du CEA n°50/51 (2004-2005)
- [Haanappel2006] V.A.C. Haanappel, A. Mai, J. Mertens. *Electrode activation of anode-supported SOFCs with LSM- or LSCF –type cathodes*. Solid State Ionics 177, 2033-2037 (2006)
- [Haering2005] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl. *Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system PartI: yttria-stabilised zirconia*. Solid State Ionics 176, 253-259 (2005)
- [Haering2005a] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller. *Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system PartII: Scandia-stabilised zirconia*. Solid State Ionics 176, 261-268 (2005)
- [Hagen2006] A. Hagen, R. Barfod, P. V. Hendriksen, Y-L. Liu, S. Ramousse. *Degradation of anode supported SOFCs as a function of temperature and current load*. J. Electrochem. Soc. 153 (6), A1165-A1171 (2006)
- [Hagen2009] A. Hagen, K. Neufeld, Y.L. Liu. *Effect of humidity in air on performance and long term durability of SOFCs*. Abstract (2009)
- [Hauch2007] A. Hauch. *Solid Oxide Electrolysis Cells, Performance and durability*, Thèse Risoe National Laboratory, Denmark (2007)
- [Hauch2007a] A. Hauch, S. H. Jensen, J. B. Sorensen, M. Mogensen. *Silica segregation in the Ni/YSZ electrode*. J. Electrochem. Soc. 154 (7), A619-A626 (2007)
- [Hauch2008] A. Hauch, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, M. Mogensen, *Solid Oxide Electrolysis Cells: Microstructure and degradation of the Ni/Yttria-stabilized zirconia electrode*. J. Electrochem. Soc. 155 (11), B1184-B1193 (2008)

- [Hauch2008a]** A. Hauch, S.D.Ebbesen, S.H.Jensen, M. Mogensen. *Highly efficient high temperature electrolysis*. J. Mater. Chem. 18, 2331-2340 (2008)
- [Hauch2011]** A. Hauch, M. Mogensen, A. Hagen. *Ni/YSZ electrode degradation studied by impedance spectroscopy-Effect of P(H₂O)*. Solid State Ionics 192, 547-551 (2011)
- [Hayd2007]** J. Hayd, M. Heneka, M. Becker, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. *Accelerated life testing for SOFC single cells*. ALT for SOFCs, Grenoble (2007)
- [Hilpert1996]** K. Hilpert, D. Dos, M. Miller, D. H. Peck, R. Wei. *Chromium vapour species over Solid Oxide Fuel Cell interconnect materials and their potential for degradation processes*. J. Electrochem. Soc. 143, 11 (1996)
- [Holladay2009]** J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis Today 139, 244-260 (2009)
- [Holzer2011]** L. Holzer, B. Iwanschitz, T. Hocker, B. Münch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, T. Graule. *Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres*. J. Power Sources 196, 1279-1294 (2011)
- [Hong1998]** J-O. Hong, H-I Yoo. *Electrotransport-induced demixing in semiconducting (Mn_xFe_{1-x})₃O₄*. Solid State Ionics 113-115, 265-270 (1998)
- [Hsieh1997]** G. Hsieh, T.O. Mason, E.J. Garboczib, L.R. Pederson. *Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part III. Effect of reference electrode geometry/position*. Solid State Ionics 96, 153-172 (1997)
- [Idaragua2011]** I. Idaragua Truillo, *Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium*. Thèse LEPMI, Grenoble (2011)
- [Iwai2010]** H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi, H. Yoshida. *Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique*. J. Power Sources 195, 955-961 (2010)
- [Izuki2011]** M. Izuki, M.E. Brito, K. Yamaji, H. Kishimoto, D.H. Cho, T. Shimonosono, T. Horita, H. Yokokawa. *Interfacial stability and cation diffusion across the LSCF/GDC interface*. J. Power Sources 196, 7232-36 (2011)

- [Jacobsen2009]** T. Jacobsen, M. Mogensen. *The course of oxygen partial pressure and electric potentials across an oxide electrolyte cell*, 213th ECS Meeting 13 (26), 259-273 (2008)
- [Jensen2003]** K.V. Jensen, R. Wallenberg, I. Chorkendorff, M. Mogensen. *Effect of impurities on structural and electrochemical properties of the Ni-YSZ interface*. Solid State Ionics 160, 27–37 (2003)
- [Jensen2006]** S.H. Jensen, *Solid oxide electrolyser cell*, Thèse, Risoe National Laboratory, Denmark (2006)
- [Jensen2007]** S. H. Jensen, A. Hauch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Bonanos, T. Jacobsen. *A method to separate process contributions in impedance spectra by variation of test conditions*. J. Electrochem. Soc. 154 (12), B1325-B1330 (2007)
- [Jiang1999]** S.P. Jiang, J.G. Love, J.P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A.E. Hughes, S.P.S. Badwal. *The electrochemical performance of LSM/zirconia-yttria interface as a function of a-site non-stoichiometry and cathodic current treatment*. Solid State Ionics 121, 1-10 (1999)
- [Jiang2003]** Y. Jiang, A. V. Virkar. *Fuel composition and diluent effect on gas transport and performance of anode-supported SOFCs*. J. Electrochem. Soc. 150 (7), A942-A951 (2003)
- [Jorgensen2001]** M.J. Jorgensen, M. Mogensen. *Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes*. J. Electrochem. Soc. 148 (5), A433-A442 (2001)
- [Kim1999]** J.W Kim, A.W. Virkar, K.Z. Fung, K. Metha, S.C. Singhal. *Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc. 146 (1), 69-78 (1999)
- [Kim2011]** Y. Kim, P Kim-Lohsoontorn, S.W. Baek, J. Bae. *Electrochemical performance of unsintered $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, and $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ cathodes for metal-supported solid oxide fuel cells*. Int. J. Hydrogen Energy 36, 3138-3146 (2011)
- [Kishimoto2012]** H. Kishimoto, K. Yashiro, T. Shimonosono, M. E. Brito, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, J. Mizusaki. *In situ analysis on the electrical conductivity degradation of NiO doped yttria stabilized zirconia electrolyte by micro-Raman spectroscopy*. Electrochimica Acta. (2012)
- [Klemenso2005]** T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen, M. Mogensen. *The mechanism behind redox instability of anodes in high temperature SOFCs*. J. Electrochem. Soc. 152 (11), A2186-A2192 (2005)

- [Knibbe2010]** R. Knibbe, M. L. Traulsen, A. Hauch, S. D. Ebbesen, M. Mogensen. *Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities*. J. Electrochem. Soc. 157 (8), B1209-B1217 (2010)
- [Kong2009]** J. Kong, Y. Zhang, C. Deng, J. Xu. *Synthesis and electrochemical properties of LSM and LSF perovskites as anode materials for high temperature steam electrolysis*. J. Power Sources 186(2), 485-489 (2009)
- [Kothari2008]** R. Kothari, D. Buddhi, R. Sawhney. *Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, 553 (2008)
- [Kromp2011]** A. Kromp, A. Leonide, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. *Electrochemical analysis of reformat-fuelled anode supported SOFC*. J. Electrochem. Soc. 158 (5), B980-B986 (2011)
- [Kuzjukevics1997]** A. Kuzjukevics, S. Linderoth. *Interaction of NiO with yttria-stabilized zirconia*, Solid State Ionics 93, 255-261 (1997)
- [Laguna-Bercero2010]** M. Laguna-Bercero, J.A. Kilner, S. Skinner. *Performance and characterization of (La,Sr)MnO₃/YSZ and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells*. Chemistry of materials 22, 1134–1141 (2010)
- [Laguna-Bercero2010a]** M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, V.M. Orera. *Performance and aging of microtubular YSZ-based solid oxide regenerative fuel cells*. Fuel Cells 11 (1), 116-123 (2011)
- [Laguna-Bercero2010b]** M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, V.M. Orera. *Steam electrolysis using a microtubular solid oxide fuel cell*. J. Electrochem. Soc. 157 (6), B852-B855 (2010)
- [Laguna-Bercero2011]** M. Laguna-bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, V.M. Orera, *Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation*, J. Power Sources 196 (21), 8942-8947 (2011)
- [Laguna-Bercero2011a]** M. Laguna-bercero, V.M. Orera. *Micro-spectroscopic study of the degradation of scandia and ceria stabilized zirconia electrolytes in solid oxide electrolysis cells*. Int. J. Hydrogen Energy 36, 13051-13058 (2011)
- [Laguna-Bercero2012]** M.A. Laguna-Bercero. *Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review*. J. Power Sources 203, 4-16 (2012)

- [Laurencin2008]** J. Laurencin, G. Delette, F. Lefevre-Joud, M. Dupeux. *A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: case of the planar cell configuration*. J. European Ceramic Soc 28, 1857-1869 (2008)
- [Laurencin2009]** Laurencin J, Delette G, Morel B, Lefebvre-Joud F, Dupeux M. *Solid Oxide Fuel Cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the Anode Supported Cell*. J. Power Sources 192, 344-352 (2009)
- [Laurencin2010]** J. Laurencin, G. Delette, O. Sicardy, S. Rosini, F. Lefebvre-Joud. *Impact of 'redox' cycles on performances of solid oxide fuel cells*. J. Power Sources 195, 2747-2753 (2010)
- [Laurencin2011]** J. Laurencin, D. Kane, G. Delette, J. Deseure, F. Lefebvre-Joud. *Modelling of solid oxide steam electrolyser: Impact of the operating conditions on hydrogen production*. J. Power Sources 196, 2080-2093 (2011)
- [Laurencin2012]** J. Laurencin, R. Quey, G. Delette, H. Suhonen, P. Cloetens, P. Bleuet. *Characterisation of Solid Oxide Fuel Cell Ni-8YSZ substrate by synchrotron X-ray nanotomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification*. J. Power Sources 198, 182-189 (2012)
- [Laurencin2012]** J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian, I. Kieffer, J. Mougín, M.C. Steil. *Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell from kinetics measurements to mechanical damage prediction*, submitted article (2012)
- [Lay2012]** E. Lay, G. Delette, J. Aicart, M. Petitjean, L. Dessemond, J. Laurencin. Submitted to IJHE
- [Lefebvre-Joud2009]** F. Lefebvre-Joud, J. Mougín, L. Antoni, E. Bouyer, G. Gebel. *Matériaux de la filière hydrogène production et conversion*. Les techniques de l'ingénieur N1205 (2009)
- [Lefebvre-Joud2011]** F. Lefebvre-Joud, J. Mougín, M. Petitjean. *High Temperature Steam Electrolysis: Material developments for enhanced performance and durability*. EMRS, Hydrogen and fuel cell session, Nice (2011)
- [Leonide2008]** A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. *Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells*. J. Electrochem. Soc. 155(1), B36-B41 (2008)
- [Lim2012]** H-T. Lim, S. C. Hwang, Y. M. Park, I. S. Lee. *Performance and long term stability of large area anode supported solid oxide fuel cells (SOFCs)*. Solid State Ionics (2012)

- [Liu2003] Y.L. Liu, S. Primdahl, M. Mogensen. *Effects of impurities on microstructure in Ni/YSZ–YSZ half-cells for SOFC*. Solid State Ionics 161, 1-10 (2003)
- [Liu2005] Y.L. Liu, C. Jiao. *Microstructure degradation of an anode/electrolyte interface in SOFC studied by transmission electron microscopy*. Solid State Ionics 176, 435-442 (2005)
- [Liu2010] W. Liu, X. Sun, L.R. Pederson, O. A. Marina, M.A. Khaleel. *Effect of nickel-phosphorus interactions on structural integrity of anode-supported solid oxide fuel cells*. J. Power Sources 195, 7140-7145 (2010)
- [Liu2012] Y.L. Liu, K. Thyden, M. Chen, A. Hagen. *Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions*, Solid State Ionics 206, 97-103 (2012)
- [Mai2006] A. Mai, V.A.C. Haanappel, F. tietz, D. Stöver. *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part II. Influence of the CGO interlayer*. Solid State Ionics 177, 2103-2107 (2006)
- [Mansilla2007] C. Mansilla, J. Sigurvinsson, A. Bontemps, A. Marechal, F. Werkoff. *Heat management for hydrogen production by high temperature steam electrolysis*. Energy 32, 423-430 (2007)
- [Marina2007] O. A. Marina, L. R. Pederson, M. C. Williams, G. W. Coffey, K. D. Meinhardt, C. D. Nguyen, E. C. Thomsen. *Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc. 154 (5), B452-B459 (2007)
- [Marina2010] O.A. Marina, C.A. Coyle, E.C. Thomsen, D.J. Edwards, G.W. Coffey, L.R. Pederson. *Degradation mechanisms of SOFC anodes in coal gas containing phosphorus*. Solid State Ionics 181 (8-10), 430-440 (2010)
- [Martin 2000] M. Martin. *Electrotransport and demixing in oxides*. Solid state Ionics 136-137, 331-337 (2000)
- [Martin2003] M. Martin, *Materials in thermodynamic potential gradients*. J. Chem. Thermodyn. 35 (8), 1291-1308 (2003)
- [Matsui2012] T. Matsui, R. Kishida, H. Muroyama, K. Eguchi. *Comparative study on performance stability of Ni-Oxide cermet anodes under humidified atmospheres in solid oxide fuel cells*. J. Electrochem. Soc. 159, 8 (2012)
- [Mawdsley2009] J. R. Mawdsley, J. D. Carter, A. J. Kropf, B. Yildiz, V. A. Maroni. *Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks*. Int. J. Hydrogen Energy 34, 4198-4207 (2009)

- [**Mitsuyasu1998**] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi. *Analysis of solid state reaction at the interface of yttria-doped ceria / yttria-stabilized zirconia*. Solid State Ionics 113-115, 279-284 (1998)
- [**Mogensen2000**] M. Mogensen, N. M. Sammes, Geoff. A. Tompsett. *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. Solid State Ionics 129, 63-94 (2000)
- [**Müller2003**] A.C. Müller, A. Weber, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée. *Long term stability of yttria and scandia doped zirconia electrolytes*. Proceedings 8th Int. Symp. Electrochem. Soc. (2003)
- [**Nakajo2012**] A. Nakajo, F. Mueller, J. Brouwer, J. V. Herle, D. Favrat. *Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part II: Modelling of mechanical failures during ageing and cycling*. Int. J. Hydrogen Energy 37 (11), 9269-9286 (2012)
- [**Ni2008**] M. Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung. *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. Int. J. Hydrogen Energy 33, 2337-2354 (2008)
- [**Nielsen2011**] J. Nielsen, M. Mogensen. *SOFC LSM:YSZ cathode degradation induced by moisture: An impedance spectroscopy study*. Solid State Ionics 189, 74-81 (2011)
- [**Nonnet2012**] H. Nonnet, H. Khedim, F.O. Méar. *Development and characterisation of glass and glass ceramic sealants for solid oxide electrolyzer cells*. Solid State Ionics 18, 441-447 (2012)
- [**O'Brien2009**] J.E. O'Brien, C.M. Stoots, K.G. Condie, L. Moore-McAteer, J.J. Hartvigsen, D. Larsen. *2500-Hour high temperature solid-oxide electrolyzer long duration test*, (2009)
- [**O'Brien2010**] J.E.O'Brien, M.G. McKellar, E.A. Harvego, C.M. Stoots. *High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy-summary of system simulation and economic analyses*. Int. J. Hydrogen Energy 35, 4808-4819 (2010)
- [**Ogier2012**] T. Ogier, J.M. Bassat, F. Mauvy, S. Fourcade, J.C. Grenier, K. Couturier, M. Petitjean, J. Mougín. *Enhanced performances of structured oxygen electrode for high temperature steam electrolysis*. 16th European Fuel Cell Forum, Lucerne, 07, A0702 (2012)
- [**Osada2006**] N. Osada, H. Uchida, M. Watanabe. *Polarization behavior of SDC cathode with highly dispersed Ni catalysts for solid oxide electrolysis cells*. J. Electrochem. Soc. 153, A816 - A820 (2006)

- [Ouweltjes2009] J. P. Ouweltjes, M. van Tuel, F.S van Berkel, Bert Rietveld. *Electrical efficiency and electrochemical stability of cathode supported electrolyzers*. ECN, B0904 (2009)
- [Ouweltjes2010] J. P. Ouweltjes, L. Berkeveld, B. Rietveld. *Recent progress in the development of solid oxide electrolyzers at ECN*. WHEC High-temperature electrolysis, Allemagne (2010)
- [Park2010] K. Park, S. Yu, J. Bae, H. Kim, Y. Ko. *Fast performance degradation of SOFC caused by cathode delamination in long-term testing*. Int. J. Hydrogen Energy 1-8 (2010)
- [Petitjean2003] M. Petitjean, *Propriétés et réactivité de ferromanganites de lanthane strontium, cathodes de piles à combustible SOFC*, Thèse Dijon (2003)
- [Petitjean2011] M. Petitjean, M. Reytier, A. Chatroux, L. Bruguere, A. Mansuy, H. Sassoulas, S. Di Iorio, B. Morel, J. Mougín. *Performance and Durability of High Temperature Steam Electrolysis: From Single Cell to Short-Stack Scale*. ECS Transactions, 35 (1), 2905-2913 (2011)
- [Pihlatie2009] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen. *Redox stability of SOFC: thermal analysis of Ni-YSZ composites*. Solid State Ionics 180, 1100-1112 (2009)
- [Pihlatie2011] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, M. Chen. *Electrical conductivity of Ni-YSZ composites: degradation due to Ni particle growth*. Solid State Ionics 177, 35-36 (2011)
- [Primdahl1997] S. Primdahl, M. Mogensen, *Oxidation of Hydrogen on Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Cermet Anodes*. J. Electrochem. Soc. 144 (10), 3439-3418 (1997)
- [Primdahl1998] S. Primdahl, M. Mogensen. *Gas conversion impedance: a test geometry effect in characterization of solid oxide fuel cell anodes*. J. Electrochem. Soc. 145, 7 (1998)
- [Primdahl1999] S. Primdahl, M. Mogensen. *Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes*. J. Electrochem. Soc. 146 (8), 2827-2833 (1999)
- [Rashkeev2012] S. N. Rashkeev, M. V. Glazoff. *Atomic-scale mechanisms of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells*. Int. J. Hydrogen Energy 37, 1280-1291 (2012)
- [Reytier2011] M. Reytier, L. Bruguere, M. Lefrançois, J. Besson. *Metallic seals: a possible alternative solution for high temperature steam electrolysis*. SOFC XII, Montreal. ECS transactions 35 (8), 2617 (2011)

- [Rivera-Tinoco2010]** R. Rivera-Tinoco, C. Mansilla, C. Bouallou. *Competitiveness of hydrogen production by High Temperature Electrolysis: Impact of the heat source and identification of key parameters to achieve low production costs*. Energy conversion and Management 51, 2623-2634 (2010)
- [Sakai2006]** N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, Y. P. Xiong, H. Kishimoto, M.E. Brito, H. Yokokawa. *Material transport and degradation behavior of SOFC interconnects*. Solid State Ionics 177, 1933-1939 (2006)
- [Sarantaridis2008]** D. Sarantaridis, R.A. Rudkin, A. Atkinson. *Oxidation failure modes of anode supported solid oxide fuel cells*. J. Power Sources 180, 704-710 (2008)
- [Schefold2009]** J. Schefold, A. Brisse, M. Zahid. *Electronic conduction of Ytria-stabilized zirconia electrolyte in solid oxide cells operated in high temperature water electrolysis*. J. Electrochem. Soc. 156 (8), B897-B904 (2009)
- [Schefold2012]** J. Schefold, A. Brisse, F. Tietz. *Nine thousand hours of operation of a solid oxide cell in steam electrolysis mode*. J. Electrochem Soc. 159 (2), A137-A144 (2012)
- [Schichlein2002]** H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée. *Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells*. J. Applied Electrochemistry 32, 875-882 (2002)
- [Schiller2009]** G. Schiller, A. Ansar, M. Lang, O. Patz. *High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC)*. J. Appl. Electrochem. 39, 293-301 (2009)
- [Schlehubert2010]** D. Schlehuber, E. Wessel, L. Singheiser, T. Markus. *Long-term operation of a $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ membrane for oxygen separation*. J. Membrane Science 351, 16-20 (2010)
- [Schouler1981]** E.J.L. Schouler, M. Kleitz, E. Forest, E. Fernandez, P. Fabry. *Overpotential of H_2 - H_2O , Ni/YSZ electrodes in steam electrolyzers*. Solid State Ionics 5, 559-562 (1981)
- [Sharma2010]** V. I. Sharma, B. Yildiz. *Degradation mechanism in $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ as contact layer on the solid oxide electrolysis cell anode*. J. Electrochem. Soc. 157 (3), B441-B448 (2010)
- [Shimonosono2012]** T. Shimonosono, H. Kishimoto, M. E. Brito, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa. *Phase transformation related electrical conductivity degradation of NiO doped YSZ*. Solid State Ionics. (2012)

- [**Simner2006**] S.P. Simner, M.D. Anderson, M.H. Engelhard, J.W. Stevenson. *Degradation mechanisms of La–Sr–Co–Fe–O₃ SOFC cathodes*. *Electrochem. Solid-State Letters*, 9 (10), A478-A481 (2006)
- [**Simwonis2000**] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver. *Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells*. *Solid States Ionics* 132, 241-251 (2000)
- [**Singhal2003**] S.C. Singhal, K. Kendall. *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. Elsevier science & technology (2003)
- [**Sonn2008**] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée. *Combined deconvolution and CNLS fitting approach applied on the impedance response of technical Ni/8YSZ cermet electrodes*. *J. Electrochem. Soc.* 155(7), B675-B679 (2008)
- [**Stathis2002**] G. Stathis, D. Simwonis, F. Tietz, A. Moropoulou, A. Naoumides. *Oxidation and Resulting Mechanical Properties of Ni/8Y₂O₃-stabilized Zirconia Anode Substrate for Solid-oxide Fuel Cells*. *J. Mater. Res.* 17, 951-958 (2002)
- [**Stevens2000**] P. Stevens. *Pile à combustible*. *Techniques de l'ingénieur* 3340 (2000)
- [**Thyden2006**] K. Thyden, R. Barfod, Y.L. Liu. *Degradation of conductivity and microstructure under thermal and current load in Ni-YSZ cermets for SOFC anodes*. *Advances in Science and Technology* 45, 1483-1488 (2006)
- [**Tietz2006**] F. Tietz, V.A.C. Haanappel, A. Mai, J. Mertens, D. Stöver. *Performance of LSCF cathodes in cell tests*. *J. Power Sources* 156, 20–22 (2006)
- [**Tietz2013**] F. Tietz, D. Sebold, A. Brisse, J. Schefold. *Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation*. *J. Power Sources* 223, 129-135 (2013)
- [**Tricot1994**] R. Tricot. *Zirconium et Hafnium: métallurgie*, *Techniques de l'ingénieur* M2360 (1994)
- [**Uchida2004**] H. Uchida, N. Osada, M. Watanabe. *High-performance electrode for steam electrolysis*. *Electrochem. Solid State Letters* 7, A500-A502 (2004)
- [**Uhlenbruck2009**] S. Uhlenbruck, T. Moskalewicz, N. Jordan, H-J Penkalla, H. P. Buchkremer. *Element interdiffusion at electrolyte-cathode interfaces in ceramic high-temperature fuel cell*. *Solid State Ionics* 180, 418-423 (2009)

- [Umamura1995] F. Umamura, K. Amano, H. Michibata, A. Kimura, in: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal SOFC-IV, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1995, p.649, PV 95-1
- [Vinke2007] I. Vinke, Proceedings Workshop on Degradation, Crete, Greece, September 20, 2007
- [Virkar2007] A. V. Virkar. *A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation*. J. Power Sources 172, 713-724 (2007)
- [Virkar2010] A.V. Virkar. *Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells*. Int. J. Hydrogen Energy 1-17 (2010)
- [Waldbillig2005] D. Waldbillig, A. Wood, D.G. Ivey. *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*. Solid State Ionics 176, 847-859 (2005)
- [Waldbillig2005a] D. Waldbillig, A. Wood, D. Ivey. *Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes*. J. Power Sources 145, 206-215 (2005)
- [Wang2006] W. Wang, Y. Huang, S. Jung, J.M. Vohs, R.J. Gorte. *A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes*. J. Electrochem. Soc. 153 (11), A2066 (2006)
- [Wang2011] B. Wang, B. Zydorczak, Z.T. Wu, K. Li. *A further investigation of the kinetic demixing/decomposition of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ oxygen separation membranes*, J. of membrane science 369, 526-535 (2011)
- [Wang2012] J. Wang, Y. Zhang, T. Liang, C. Deng, J. Xu. *Effect of oxygen partial pressure on the electrochemical impedance of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}/Zr_{0.92}Y_{0.08}O_2$ porous composite anodes in solid oxide electrolysis cell*. J. Power Sources 208, 415-420 (2012)
- [Weber2004] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*. J. Power Sources 127, 273-283 (2004)
- [Weber2009] A. Weber. *Fuel Cells - Solid Oxide Fuel Cells. Life-limiting considerations*. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 120-134 (2009)
- [Wiedenmann2009] D. Wiedenmann, U.F. Vogt, C. Soltmann, O. Patz, G. Schiller, B. Grobety. *WDX studies on ceramic diffusion barrier layers of metal supported SOECs*. Fuel Cells 9 (6), 861-866 (2009)
- [Wilson2009] J.R. Wilson. *Electrochemistry Communications* 11, 1052-1056 (2009)

[Wincewicz2005] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper. *Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives*. J. Power Sources 140, 280-296 (2005)

[Yamamoto2000] O. Yamamoto. *Solid oxide fuel cells: fundamentals aspects and prospects*. Electrochem. Acta 45, 2423-2435 (2000)

[Yang2006] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J. W. Stevenson. *Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cell*. J. Power Sources 155, 246-252 (2006)

[Yokokawa2008] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai. *Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability*. J. Power Sources 122, 400-412 (2008)

[Young2011] J.L. Young, V. Birss. *Crack severity in relation to non-homogeneous Ni oxidation in anode-supported solid oxide fuel cells*. J. Power Sources 196, 7126–7135 (2011)

[Zhou2010] X.D. Zhou, S.P. Simmer, J.W. Templeton, Z. Nie, J.W. Stevenson, B.P. Gorman. *Electrochemical performance and stability of the cathode for Solid Oxide Fuel Cells (II. Role of Ni diffusion on LSM performance)* J. Electrochem. Soc. 157(5), B643-49 (2010)

Titre : Etude de la durabilité de cellules d'Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température : influence des paramètres de fonctionnement

Résumé :

Ce travail porte sur l'analyse du comportement en durabilité d'une cellule à oxydes solides en fonctionnement en mode Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT). Il s'agit plus particulièrement d'identifier les paramètres influant sur la durabilité de la cellule et de comprendre les mécanismes associés, de manière à établir le meilleur compromis durabilité-performance. Un premier axe de recherche correspond à la caractérisation électrochimique initiale de la mono-cellule choisie pour l'étude, à savoir une cellule à électrode support de type LSFC/YDC/8YSZ/Ni-YSZ dont le comportement électrochimique est étudié sous diverses températures, conditions de gaz et densités de courant. Ensuite, la dégradation des performances est étudiée *in situ* par spectroscopie d'impédance électrochimique et par les caractéristiques potentiel-courant lors de diverses études séquentielles par paliers de 200h. L'influence du taux de conversion et de la densité de courant sur la dégradation des performances est ainsi analysée. Pour compléter cette étude, des analyses physico-chimiques et microstructurales post tests ont été réalisées sur des échantillons ayant fonctionné 1000h afin de faire le lien entre les modifications électrochimiques observées et les changements de structure et de composition des matériaux de cellule. Des hypothèses de mécanismes de dégradation ont ainsi pu être formulées.

Mots clés : • EHT • Spectroscopie d'impédance électrochimique • Durabilité
• Mécanismes de dégradation • Taux de conversion • Densité de courant

Title : Durability study of a cathode supported cell for the High Temperature Steam Electrolysis (HTSE) : influence of operating parameters

Abstract :

This work is dedicated to the study on the long term behavior of a solid oxide electrolysis cell (SOEC). More specifically, the target is to identify and understand the influence of main working parameters on the cell durability in order to find the best compromise between performances and durability. The initial part of this work is to characterize electrochemically the single cell selected for the study, that is to say a cathode supported cell of the type LSFC/YDC/8YSZ/Ni-YSZ at different gas conditions, temperature and current density. Then, the degradation of the cell performances has been studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and current-potential characteristics (i-V curves) during sequential tests of 200h. The influence of the most important working parameters like the current density and the steam conversion has been analyzed. To complete this study, physico-chemical and microstructural analyses have been performed on cells that have been operated over 1000 hours, to make a link between electrochemical degradation observed on the cell and composition and structural changes of cell materials.

Keywords: • HTSE • SOEC • Durability • Degradation mechanisms • Electrochemical Impedance Spectroscopy • Steam conversion • Current density